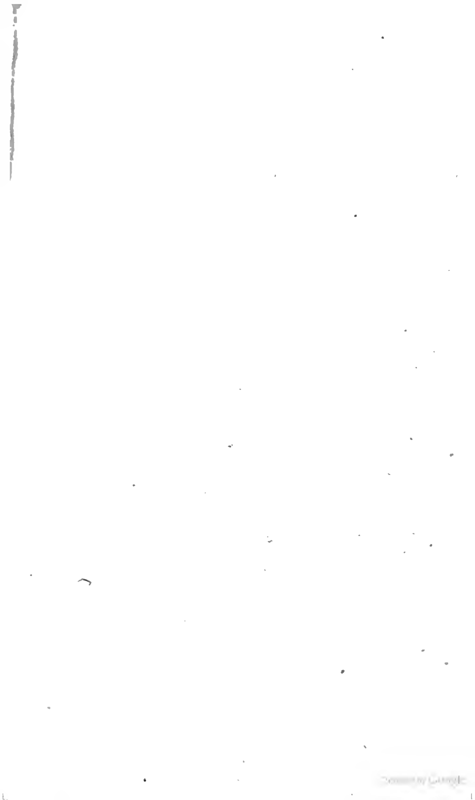








# LEHRBUCH

der

# CHEMIE



von

**J. J. BERZELIUS.**

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

**F. WŒHLER.**

---

*Vierte verbesserte Original-Auflage.*
Mit königl. sächsischem Privilegium.

*Achter Band.*

---

Dresden und Leipzig,

in der Arnoldischen Buchhandlung.

---

1 8 3 9.

# Inhalt des achten Bandes.



*) Bezeichnungsweise der Atom-Zusammensetzung organischer Oxyde 34

**Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern und Schwefel**

# LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

*J. Jacob Berzelius.*

Achter Band.

# Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe.

Ich habe schon früher erwähnt, dass die Zusammensetzung organischer Producte von der Beschaffenheit ist, dass, sobald sie von dem Organ, worin sie gebildet wurden, getrennt sind, und sie der Einwirkung anderer Stoffe, selbst *nur der der Luft*, des Wassers und Lichts, ausgesetzt werden, *ihre* Elemente in die Arten von Verbindungen zurückzugehen streben, welche in der unorganischen Natur vorkommen, und wodurch sie allmälig der Masse von unorganischen Stoffen zurückgegeben werden, aus denen sie die lebenden Körper aufgenommen und zuweilen stufenweise in Verbindungen von immer verwickelter, und weniger beständiger Natur gebracht haben. — Ein jedes mit ihnen in Berührung kommende Reagens disponirt die Elemente zu Ver*bindungen* in ungleichen Verhältnissen, wobei bisweilen eins oder mehrere derselben die Eigenschaft haben, sich mit diesem Reagens zu verbinden. So haben wir z. B. gesehen, dass durch Einwirkung der Salzbasen auf Oele, Säuren gebildet werden, welche diese Salzbasen sättigen. Wenn Schwefelsäure den Zustand des Indigblau's verändert, so vereinigt sich die Säure chemisch mit dem veränderten Farbstoff. Aber in andern Fällen ist keine solche Kraft wirkend; wenn z. B. Salpetersäure Pflanzenstoffe zersetzt, so wird auch die Salpetersäure zerstört, und durch das Spiel der Affinitäten entstehen nun eigene Verbindungen, deren Natur, wie wir weiter unten sehen werden, auf der Anzahl

von Elementen des Pflanzenstoffs und den Proportionen zw schen denselben beruht. — In andern Fällen bedarf das o ganische Product, zur anfangenden Zerstörung, kein fremden Einwirkung, wie dies besonders mit organische Flüssigkeiten der Fall ist, und wieder in andern Fällen be ruht die Zersetzung auf dem bis jetzt noch geheimen un unerforschten Einfluss von festen Körpern, den wir mit de Namen katalytischer Kraft bezeichnet haben, wovon di Einwirkung der Hefe auf Zuckerauflösungen, und die Wir kung des durch Alkohol reducirten Platins auf Alkohol Bei spiele sind. In der Einrichtung der organischen Natur is alles so sicher abgemessen, dass sich Massen von organisch verbundenen Elementen nicht anhäufen, sondern es fangen, sobald das Leben verloschen ist, die organischen Bande zwischen den Elementen sich zu lösen an, und ihre endliche vollkommene Auflösung wird durch alle auf der Erdoberfläche gewöhnlich vorgehenden Prozesse befördert und vollendet, so dass der Fälle, wo ein todter organischer Körper dieser Auflösung entgeht, nur höchst wenige sind und selten für einen längeren Zeitraum gelten, wenn auch die Kunst ihr Möglichstes für eine solche Bewahrung gethan hat. Was endlich die Prozesse in der todten Natur unzerstört liessen, das wird von neu aufkeimendem Leben verbraucht, welches sich die Ueberreste von dem vorhergegangenen aneignet.

In dem Vorhergehenden habe ich nicht überall die Geschichte von den Verbindungen der organischen Körper mit anderen, von der Beschreibung ihrer Zersetzung durch gewisse Reagentien bestimmt trennen können, welche letztere oft ein so wesentlicher Character ist, dass er bei der Beschreibung eines Stoffes, nicht ohne eine Unordnung zu veranlassen, fehlen dürfte. In allen solchen Fällen habe ich sie daher auch angeführt, wie z. B. die Seifenbildung durch die Oele, die blauen Säuren bei dem Indigo. Ausser einer allgemeinen Uebersicht der verschiedenen Arten, wie organische Stoffe unter verschiedenen Umständen zersetzt werden, bleibt mir daher hier noch übrig, eine beschränkte Anzahl von Zersetzungsproducten zu beschreiben, die vorher noch nicht abgehandelt wurden.

Die verschiedenen, hier zu beschreibenden Zerstörungsarten sind: 1) durch den Einfluss der Salzbilder, Säuren,

Salzbasen und einiger Salze; 2) durch Gährung und Fäulniss; und 3) durch Einwirkung der Wärme bei der trocknen Destillation und Verbrennung.

---

## I. Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Salzbilder, Säuren, Salzbasen und einige Salze.

### A. Wirkung der Salzbilder.

Die Einwirkung der einfachen Salzbilder auf organische Körper ist sehr gross. Die meisten werden durch sie in ihrer Zusammensetzung verändert. Auf dieser Wirkung beruht der längst bekannte und benutzte Umstand, dass Chlor Farben zerstört und bleicht, und dass riechende oder ansteckende Körper dadurch ihren Geruch und ihr Ansteckungsvermögen verlieren. Chlor wirkt unter den Salzbildern am kräftigsten, Brom fast eben so, Jod bedeutend schwächer, die Wirkungen des Fluors konnten noch nicht beobachtet werden, und zusammengesetzte Salzbilder haben zu schwache Vereinigungs-Verwandtschaften, um in bemerkenswerthem Grade auf die Zusammensetzung organischer Körper wirken zu können. — Ich habe im Vorhergehenden bei jedem einzelnen der beschriebenen Körper bereits angeführt, was man über sein Verhalten zu Chlor, Brom und Jod weiss, und werde daher hier deren Einwirkung nur aus einem allgemeinen theoretischen Gesichtspunkt betrachten.

Die Salzbilder können ihren Einfluss unter zwei bestimmt verschiedenen Umständen ausüben, nämlich in wasserfreier Form und unter Mitwirkung von Wasser. — Dabei ist es stets ihre Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, welche die Ursache dieses Einflusses auszumachen scheint.

Wenn ein Salzbilder in wasserfreier Form zersetzend auf eine organische Substanz wirkt, so bildet sich beinahe immer seine Wasserstoffsäure, die zuweilen in Verbindung mit dem veränderten Körper zurückgehalten, gewöhnlich aber daraus in Gasform entwickelt wird. In einigen Fällen, wo der organische Körper keinen Sauerstoff

enthält und als ein zusammengesetztes Radical betrachtet werden kann, welches das Vermögen besitzt, sich mit Sauerstoff, Schwefel, Salzbildern u. a. zu verbinden, wird der Salzbilder absorbirt, und es entsteht dann, z. B. bei Anwendung von Chlor, ein Chlorür, ein Chlorid, oder ein Gemenge von beiden, je nach den Umständen. Allein die Vereinigungsbegierde des Chlors zum Wasserstoff ist so gross, dass selten dieser Einfluss so einfach ausgeübt wird, dass nicht das Radical theilweise verändert und dadurch Chlorwasserstoffsäure gebildet würde, so dass bei Untersuchungen das Resultat nicht selten verwirrend ausfällt. In anderen Fällen, wo der mit unorganischen Radicalen analoge organische Körper durch Wasserstoff-Verlust ein anderes Radical von stärkeren Verwandtschaften erzeugen kann, entsteht dieses auf die Weise, dass Chlorwasserstoffsäure weggeht und dieses neue Radical sich mit Chlor vereinigt, so lange noch etwas von dem der Operation unterworfenen Körper unzersetzt übrig ist oder mit Chlorgas in Berührung kommt. Entweder ist dann alle Einwirkung beendigt, oder es bildet sich ein Chlorid, indem das Chlorür mehr Chlor aufnimmt. Wird die neu gebildete Verbindung gelinde über die Temperatur hinaus, wobei sie sich bildete, erhitzt, so entwickelt sich in manchen Fällen Chlorwasserstoffsäure und es bildet sich ein Chlorür von einem anderen Radical, welches denselben Kohlenstoff-Gehalt, aber einen geringeren Wasserstoff-Gehalt als das Radical des zersetzten Chlorids hat. Wo dies stattfinden kann, geht auch dieselbe Zersetzungsweise der Chlorverbindung durch Behandlung mit den Hydraten der Alkalien vor sich. Das Alkali nimmt dann das Chlor auf, welches als Chlorwasserstoffsäure fortgegangen sein würde, und der Wasserstoff oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Alkali. — Brom bewirkt in den meisten Fällen dieselben Veränderungen wie Chlor; in einigen aber nimmt es weniger Wasserstoff als Chlor weg und bildet Bromür oder Bromid von einem wasserstoffhaltigeren Radical, als dasjenige ist, welches durch Einwirkung des Chlors entsteht. — Der Einfluss des Jods ist von dem der vorhergehenden oft sehr abweichend, aber so wenig untersucht, dass hier nichts Allgemeines darüber zu sagen ist.

Werden organische Oxyde, mit oder ohne Stickstoff-

Gehalt der Einwirkung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, so wird nicht selten das Chlor gänzlich absorbirt, und Salzsäure erst bei gelinder Wärme entwickelt. Aber die Producte werden dabei viel verwickelter, und es entstehen mehrere Verbindungen. Dieses Verhalten ist indessen noch so wenig studirt, dass es zu einem Gegenstand besonderer Forschungen gemacht werden muss, die überhaupt die Ermittelung des allgemeinen Verhaltens organischer Oxyde zum Chlor zum Zweck haben würden. So weit wir aus den sehr wenigen, in anderer Absicht angestellten Versuchen schliessen können, scheint dabei Chlorwasserstoffsäure und ein Oxyd von einem weniger wasserstoffhaltigen Radical zu entstehen, welches zuweilen entweder mit einem Theil der Chlorwasserstoffsäure, oder mit Chlor in Verbindung tritt. In anderen Fällen scheinen sich mehrere Verbindungen zu gleicher Zeit zu bilden, z. B. ein neues Oxyd, ein neues Chlorür, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. In Betreff des Verhaltens stickstoffhaltiger Oxyde, wie Indigo, Caffeïn, Pflanzeneiweiss u. a., wissen wir gar nichts.

Ich habe nun unsere sehr unsicheren Kenntnisse in diesem Gegenstande dargelegt, und bin der Meinung, dass allgemeine Schlüsse oder Naturgesetze für diese Verhältnisse nicht daraus abgeleitet werden können. Dumas indessen hat einige solche Gesetze aufgestellt; ich werde sie hier anführen.

1) Wenn von einem nicht sauerstoffhaltigen und wasserfreien organischen Körper Wasserstoff durch Chlor weggenommen und als Salzsäuregas abgeschieden wird, so wird jedes Atom weggenommenen Wasserstoffs durch ein Atom Chlor ersetzt, welches mit dem Rückstand in Verbindung bleibt.

2) Wenn der organische Körper Sauerstoff enthält, so findet dasselbe Verhalten statt.

3) Wenn der organische Körper chemisch gebundenes Wasser enthält, so kann der Wasserstoff des Wassers durch Chlor weggenommen werden, ohne dass er von Chlor im Rückstande ersetzt wird. Wird aber ausserdem noch Wasserstoff weggeführt, so wird dieser letztere durch gleich viel Chlor-Atome im Rückstand ersetzt.

Diese Gesetze sind nach einigen wenigen, von Dumas

untersuchten Fällen aufgestellt worden, und es ist damit gegangen, wie es bei zu frühzeitigen Verallgemeinerungen zu geschehen pflegt, dass ein grosser Theil von später untersuchten Fällen als Ausnahmen von solchen Gesetzen erkannt wurden.

Auf den Grund von **Dumas's** Gesetzen hat **Laurent** diese Gesetz-Aufstellung mit einer Menge neuer Regeln auszudehnen und zu verallgemeinern gesucht, deren Hauptthema sich folgendermaasen aufstellen lässt: Wenn in einer radicalartigen Verbindnng von mehreren Atomen Kohlenstoff mit mehreren Atomen Wasserstoff ein Theil der letzteren dnrch Sauerstoff oder Salzbilder weggenommen wird, so werden die weggenommenen Wasserstoff-Atome durch eine gleiche Anzahl von Sauerstoff- oder Salzbilder-Atomen ersetzt. Diese treten dann in die Zusammensetzung des Radicals als Bestandtheile desselben, welches noch als dasselbe betrachtet werden kann, so lange die Atome des elektronegativeren Körpers die weggenommenen Wasserstoff-Atome nur ersetzen, durch welchen Austausch der Körper seine Form und seinen Neutralitäts-Zustand behält; legen sich aber dabei Atome von Sauerstoff oder Chlor oder selbst von Wasserstoff ausserhalb dieses Radicals, so entsteht eine Basis oder eine Säure. Wird dagegen ein Atom Kohlenstoff weggenommen, so ist das Radical zerstört und zerfällt in andere. — Diese Gesetz-Aufstellung wird indessen nur der Geschichte der Wissenschaft angehören, denn für die Wissenschaft selbst ist sie ohne allen Werth.

Wenn **Salzbilder unter Mitwirkung von Wasser** organische Körper zersetzen, so tritt in der Hauptsache ein Oxydationsprozess ein, wobei Wasser zersetzt nnd Wasserstoff vom Salzbilder aufgenommen wird, während der Sanerstoff mit dem organischen Körper oder dessen Bestandtheilen, die in mehreren andern Verhältnissen geschieden und vereinigt werden können, in Verbindung tritt. Auch der Salzbilder kann ein Bestandtheil darin werden. Der chemische Verlauf kann dabei sehr verwickelt und die Producte mannigfaltiger werden. Wiewohl der Einfluss von Chlor auf feuchte oder aufgelöste organische Körper weit öfter versucht ist, als auf trockene, so haben sich doch solche Versuche selten oder nie weiter als auf die Hervorbringung einer ge-

wissen neuen Verbindung, ohne Rücksicht auf andere dabei entstehende Producte, erstreckt. Dadurch ist auch diese Art von Einwirkung der Salzbilder so wenig gekannt, dass sie nothwendig der Gegenstand einer speciellen, auf organische Oxyde verschiedener Art ausgedehnten Untersuchung werden muss, bevor sich etwas Allgemeines zu einer Theorie des Verlaufs dieser Art von Zersetzungen würde aufstellen lassen.

Es ist keine leichte Sache, die Untersuchungen über die Einwirkung der Salzbilder, namentlich des Chlors, so anzustellen, dass alle Producte der Quantität nach mit Genauigkeit bestimmt werden können. Gewöhnlich pflegt man eine Flasche mit eingeschliffenem Pfropf mit möglichst reinem und trocknem Chlorgas zu füllen, die abgewogene Substanz, deren Veränderung untersucht werden soll, rasch hineinzubringen, die Flasche zu verschliessen und so stehen zu lassen. In manchen Fällen geht ohne Hülfe von Wärme keine Einwirkung vor sich, in anderen findet sie erst bei unmittelbarem Zutritt des Sonnenlichtes statt. Wenn man die Einwirkung für beendigt hält, so wird die Flasche umgekehrt unter Quecksilber geöffnet. Dringt dann dieses hinein, so ist Chlor absorbirt worden, dessen Volumen eiligst bestimmt wird. Darauf werden einige Tropfen Wasser hinzugelassen, welches das Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt, dessen Volumen bestimmt wird; allein diese Methode ist nur schwierig so auszuführen, dass dadurch genaue Resultate erhalten werden. Besser ist es, den zuvor vollständig ausgetrockneten und in einer Kugelröhre abgewogenen Körper einem Strom von getrocknetem Chlorgas auszusetzen. Bleibt das Chlor bei gewöhnlicher Lufttemperatur ohne Wirkung, so muss die Kugel, je nach Bedarf, in einem Bad von Wasser, von Schwefelsäure oder am besten von Chlorzink, bis zu der, zur gegenseitigen Einwirkung erforderlichen Temperatur erhitzt werden, welche jedoch in keinem Fall so hoch sein darf, dass schon durch die Temperatur allein die Veränderung des organischen Körpers bewirkt werden würde; die Operation wird dabei so lange fortgesetzt, als sich noch Salzsäure bildet. Will man die Quantität der letzteren bestimmen, so leitet man das Gas durch Wasser, welches die Salzsäure aufnimmt und das überschüssige Chlor hindurch

gehen lässt, nachdem es sich damit gesättigt hat. Das Chlorgas wird aus dem Wasser zuerst durch gelinde Erwärmung und hernach durch Schütteln mit Quecksilber, welches Silberamalgam aufgelöst enthält, ausgetrieben, worauf der Salzsäuregehalt im Wasser auf die gewöhnliche Weise durch salpetersaures Silberoxyd bestimmt wird. — Der Chlorgehalt in dem neugebildeten Körper wird, wenn dieser nicht flüchtig ist, dadurch bestimmt, dass man ihn mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron genau mengt, und in einem Platintiegel bis zur Zerstörung des organischen Körpers erhitzt. Das Salz wird aufgelöst, mit Salpetersäure gesättigt und mit salpetersaurem Silber gefällt. Kohlensaurer Baryt möchte sich hierzu noch besser eignen, als die Alkalien, da sich von ihrem Chlorüre in der Glühhitze eine kleine Menge verflüchtigen könnte. — Ist das neu gebildete Chlorür flüchtig, so muss es in Dampfform durch glühende Baryterde geleitet werden. Es ist hier nicht der Ort, das Einzelne solcher Versuche zu beschreiben, ich muss mich auf Angabe der allgemeinen Idee beschränken. Der mit dem Chlor verbundene Körper muss in der Regel durch Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmt werden, da es selten glückt, ihn anders als durch Austausch gegen Sauerstoff, Schwefel u. a. abzuscheiden.

Die Zersetzungen mit Chlor in Wasser gehen oft langsam vor sich. Man vermischt die zu untersuchende Substanz mit Wasser und leitet bis zur völligen Sättigung Chlorgas hinein. Darauf wird das Gefäss mit einem Glasstöpsel verschlossen, und ist, nach kürzerer oder längerer Zeit der Chlorgehalt darin verschwunden, so wird von Neuem Chlorgas eingeleitet. Untersuchungen der Art müssen bei ungleichen Temperaturen wiederholt werden, indem hiernach sehr verschiedenartige Producte entstehen können. Uebrigens ist es klar, dass in's Einzelne gehende Vorschriften nicht gegeben werden können, sondern viel von dem eignen Nachdenken und Erfindungsvermögen eines jeden Forschers abhängen müsse. — Es war hier hauptsächlich mein Zweck, die Aufmerksamkeit des Lesers auf die ausserordentliche theoretische Wichtigkeit zu lenken, welche Untersuchungen über die in dem Obigen abgehandelten Gegenstände für die Wissenschaft haben.

B. Wirkung der Säuren.

Die Wirkung der Säuren auf organische Körper ist sehr mannigfaltig. Im Allgemeinen kann sie indessen in drei besondere Abtheilungen gebracht werden. 1) Rein katalytische Wirkung, wobei die Säuren die Zusammensetzung des organischen Körpers verändern, ohne eine bemerkbare Verwandtschaft zu dem Neugebildeten zu äussern und ohne selbst in ihrer Zusammensetzung verändert zu werden. 2) Katalytische Einwirkung, gemischt mit Verwandtschaft der Säure zu dem Neugebildeten. Diese findet wahrscheinlich in den meisten Fällen statt, wo die Säuren, ohne selbst zersetzt zu werden, Zusammensetzungs-Veränderungen in organischen Stoffen hervorbringen. 3) Rein analytische Wirkung, wobei die Säure und der organische Körper sich gegenseitig einander zersetzen.

1. Rein katalytischer Einfluss der Säuren.

Hiervon kennen wir nur einige wenige Fälle; sie sind aber alle von grosser wissenschaftlicher Wichtigkeit. Es ist sehr zu vermuthen, dass der katalytische Einfluss weit allgemeiner sei, als wir bis jetzt mit Sicherheit wissen, und es muss künftigen Erfahrungen überlassen bleiben, zu erforschen, wie weit sich dieser Einfluss erstrecken kann. Gegenwärtig kann ich nur drei Beispiele davon angeben, nämlich: 1) das bereits im Bd. VI. erwähnte, wo Rohrzucker, Stärke, Gummi u. a. durch Säuren in Stärkegummi und dieses hierauf in Traubenzucker, oder durch eine länger fortgesetzte Einwirkung der Säuren, in eine eigene, dem Absatz der Extracte ähnliche Substanz, deren Bildung weiter unten beschrieben ist, verwandelt wird. 2) Die Erzeugung einer eigenen Substanz, des Xyloidins, durch Einfluss von concentrirter Salpetersäure auf verschiedene Pflanzensubstanzen; und 3) die Verwandlung des Alkohols in Aether bei einer Temperatur von ungefähr + 140°.

Dieser Einfluss der Säuren wird bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam ausgeübt, aber unter Mitwirkung von Wärme geht er oft sehr rasch vor sich. Ich werde

hier nur die beiden ersteren Fälle abhandeln, und erst nach Beschreibung des Alkohols auf den dritten zurückkommen.

1) Die Verwandlung der Stärke etc. in Gummi und Traubenzucker ist bereits im Bd. VI. pag. 404 und pag. 428 abgehandelt worden. Diese Einwirkung wird von allen Säuren organischen oder unorganischen Ursprungs ausgeübt, schwächer von den weniger stark sauren, stärker von den stärkeren Säuren, deren Einwirkung ausserdem, in Rücksicht auf die dazu erforderliche Zeit, in geradem Verhältniss mit ihrer Verdünnung vermindert wird. Ihre Einwirkung ist aber mit der Bildung von Traubenzucker nicht beendigt. Sie hört nicht eher auf, als bis dieser in Wasser und in einen anderen, in der Flüssigkeit fast unlöslichen braunen, pulverigen Körper verwandelt ist. Dieses letztere Verhalten ist von Malaguti entdeckt und ausgemittelt worden, wiewohl schon vor ihm von Boullay d. J. beobachtet worden war, dass unter gewissen Umständen aus Rohrzucker durch Salpetersäure ein brauner Körper hervorgebracht werden könne.

Malaguti fand, dass eine Auflösung von Rohrzucker, mit einer Säure vermischt und in einem verschlossenen Gefäss in einer Temperatur von nahe + 100 ° gehalten, sich bald gelblich und hierauf bräunlich zu färben beginne und eine braune Substanz, theils pulverförmig, theils in feinen glänzenden Schuppen absetze. Diese Veränderung findet auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur statt, aber dann nur sehr langsam. Im Allgemeinen geht sie um so schneller vor sich, je mehr Säure zugemischt und je höher die Temperatur ist; am raschesten stets unter anhaltendem Kochen. Es ist möglich, auf diese Weise selbst die letzten Spuren von Zucker zu zerstören, wiewohl die Veränderung in dem Maase sich verlangsamt, als sich die Zuckermenge in der Flüssigkeit vermindert. Dabei bildet sich nichts Anderes als der braune, niederfallende Körper und Wasser, und die Säure bleibt der Quantität nach unverändert und frei in der Flüssigkeit. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure bewirken diese katalytische Veränderung am schnellsten, dann kommen Phosphorsäure, Arseniksäure und die stärkeren Pflanzensäuren, jedoch haben auch schwächere Säuren, wie z. B. arsenige Säure, dieses Vermögen in einem bemerkbaren Grade.

Bei Anwendung von Salpetersäure wird diese nicht zersetzt und keine Spur einer der niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs hervorgebracht.

Wenn bei diesem Prozess der Luftzutritt nicht abgehalten ist, so entsteht noch ein Product, nämlich Ameisensäure, aber nicht als eine Folge des katalytischen Einflusses der Säure, sondern nur durch Oxydation des neugebildeten braunen Körpers auf Kosten der Luft. Die Quantität der Ameisäure ist daher veränderlich und von dem schnelleren oder selteneren Luftwechsel abhängig.

Sowohl Boullay als Malaguti geben an, dieser braune Körper sei durchaus identisch mit dem, welcher in der Dammerde, im Humus, enthalten ist, und nennen ihn daher Ulmin, eine Benennung, über deren Entstehung und Unzulässigkeit ich mich schon bei Beschreibung der Bestandtheile der Ulmenrinde im Thl. VI. p. 430 geäussert habe. Ich werde mich hier des von Humus abgeleiteten Namens *Humin* bedienen.

*Humin* und *Huminsäure.* Die beiden Namen bezeichnen die beiden ungleichen isomerischen Modificationen, in denen dieser Körper hervorgebracht wird; Humin ist der Name für den pulverförmigen, Huminsäure für den schuppigen.

Malaguti gibt folgende Bereitungsmethode als die geeignetste an: 10 Th. Rohrzucker werden in einem Gemische von 1 Th. conc. Schwefelsäure und 30 Th. Wasser aufgelöst und in einem offenen Gefässe gekocht. Nach ¾ stündigem Kochen fängt die Bildung eines braunen Schaumes an, den man nach und nach aufsammelt. Das verdunstende Wasser wird stets durch neues ersetzt, und mit dem Sammeln des Schaumes fortgefahren, so lange er sich noch bildet. Man vermischt ihn mit reinem Wasser, bringt ihn auf ein Filtrum und wäscht die anhängende Säure aus. Nach dem Trocknen sieht man, dass die Masse theilweise aus Schuppen und aus einem Pulver besteht. Die Schuppen, welche Huminsäure sind, röthen Lackmus und werden von Alkali aufgelöst, das Pulver oder Humin ist vollkommen neutral und in Alkali unlöslich. Man trennt daher beide durch Behandeln mit einer schwachen Lösung von Kalihydrat, aus welcher die Huminsäure nachher durch eine Säure gefällt wird. Sie bildet nun in Wasser unlösliche, braune Flocken. Werden diese mit Wasser gekocht, so verwandeln sie sich nach und nach in

ein Pulver, welches nicht mehr von Alkali aufgelöst wird, kurz sie verwandeln sich in Humin. Offenbar also bildet sich durch den katalytischen Einfluss der Säure zuerst Huminsäure, und aus dieser nachher durch den Einfluss des Kochens Humin; dies geht ferner daraus hervor, dass, wenn die Einwirkung der Säure langsam und bei nicht so hoher Temperatur stattfindet, nur Schuppen von Huminsäure entstehen. Malaguti hat versäumt zu untersuchen, wie sich diese beiden zu Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, concentrirten Säuren verhalten, welche Eigenschaften die Verbindungen der Huminsäure mit Alkalien, Erden und Metalloxyden haben. Durch die Analyse fand er, dass sie beide vollkommen gleiche Zusammensetzung haben. Seine Analyse gab:

| | Gefunden | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,48 | — | 2 | — | 57,611 |
| Wasserstoff | 4,76 | — | 2 | — | 4,703 |
| Sauerstoff | 37,76 | — | 1 | — | 37,686 |

Diese Zusammensetzung, $CH + O$, gehört also zu den einfachsten und repräsentirt die erste Oxydationsstufe der Ameisensäure. Durch Absorption von noch 2 Atomen Sauerstoff entsteht Ameisensäure, woraus sich also die Bildung dieser Säure bei der Darstellung des Humins sehr leicht erklärt.

Indessen ist wenigstens die Zusammensetzung der Huminsäure nicht so einfach, wie es nach der obigen Analyse den Anschein hat. Malaguti hat versucht, durch Analyse des huminsauren Silberoxyds und Kupferoxyds die Sättigungscapacität dieser Säure und daraus ihr Atomgewicht zu bestimmen. Hierdurch bekam er das Atomgewicht zwischen 4062,84 und 4146,7, und betrachtet dem zufolge die Huminsäure $= C^{30} H^{30} + {}^{15}O$; aber dann würde das Atomgewicht nur 3980,82 sein. Er hat keines der beiden huminsauren Salze durch Verbrennung analysirt. Man hat aber sehr Ursache zu vermuthen, dass die analysirte freie Huminsäure wasserhaltige Säure gewesen sei, und dass das Silbersalz die Säure wasserfrei enthalte. Nimmt man dann vermuthungsweise an, dass die analysirte freie Säure $C^{32} H^{32} O^{16} = C^{32} H^{30} O^{15} + \dot{H}$ gewesen sei, so muss die wasserfreie Säure aus $C^{32} H^{30} O^{15}$ bestehen und ihr Atomgewicht 4133,19 sein, was nahe mit 4146,7, oder der Zahl überein-

stimmt, die von der Analyse des Silbersalzes abgeleitet ist, zu welcher dieses letztere in der grössten Quantität angewendet wurde. Die richtige Ausmittelung dieses Punktes und das genaue Studium der Eigenschaften der huminsauren Salze ist von grosser Wichtigkeit, denn wenn es richtig beobachtet ist, dass die auf diese Weise entsandene Huminsäure mit der im Humus identisch ist, so entsteht dadurch eine Möglichkeit, diesen letzteren, den ich weiter unten abhandeln werde, in seiner vollkommenen chemischen Reinheit kennen zu lernen. Sie gehören zu den letzten Producten, durch welche die organische Zusammensetzung in unorganische binäre Verbindungen übergeht, und verdienen dadurch eine viel grössere Aufmerksamkeit. Es ist möglich, dass der Absatz der Extracte Huminsäure in Verbindung mit weniger weit in der Zersetzung vorgeschrittenen Theilen des Extractes enthalte, und dass die durch Kochen bewirkte Umwandlung dieser Säure in einen indifferenten Körper in Erzeugung der einfachen Zusammensetzung $C^2 H^2 O$ bestehe. Wir werden später sehen, dass dieser auch im Humus vorkommt.

*Malaguti* hat die Entstehung des Humins aus Zucker durch folgendes Schema zu erklären versucht:

$$
\begin{array}{lcl}
\text{6 Atome Humin} & = & 12\,C + 12\,H + \;\;6O \\
\text{6 Atome Wasser} & = & \qquad\;\; 12\,H + \;\;6O \\
\hline
\text{1 Atom wasserh. Rohrzucker} & = & 12\,C + 24\,H + 12O
\end{array}
$$

oder:

$$
\begin{array}{lcl}
\text{6 Atome Humin} & = & 12\,C + 12\,H + \;\;6O \\
\text{8 Atome Wasser} & = & \qquad\;\; 16\,H + \;\;8O \\
\hline
\text{1 Atom wasserh. Traubenzucker} & = & 12\,C + 28\,H + 14O
\end{array}
$$

Die Verwandlung der Stärke bedarf nach dem Angeführten keiner weitern Erklärung.

**Malaguti's** Versuche sind von **Bouchardat** wiederholt und erweitert worden. Er fand, dass Rohrzucker schneller als Traubenzucker und Stärke in Huminsäure verwandelt werden, und dass wenn man den Traubenzucker vorher hat krystallisiren lassen, seine Umwandlung noch langsamer vor sich geht. Dies steht in einer gewissen Art mit dem von **Biot** bemerkten Umstand in Zusammenhang, dass eine Auflösung von krystallisirtem Traubenzucker auf polarisirtes Licht anders wirkt, als die Auflösung, woraus man ihn anschiessen lässt.

Bouchardat fand ferner, dass die erste Einwirkung von Säuren auf Zucker darin besteht, dass sie sein Vermögen zu krystallisiren vernichten. ⅓ bis $^1/_{10}$ Procent Schwefelsäure oder besonders Salpetersäure, womit der in der dreifachen Menge Wassers aufgelöste Zucker so lange erhitzt wird, bis sich die Flüssigkeit zu färben anfängt, gibt einen nicht mehr krystallisirenden Zucker, obgleich er sowohl farblos als auch stark süss ist. Ob dieser nicht krystallisirende Zucker, wie es wohl der Fall sein könnte, eine besondere Varietät ausmacht, ist in sofern nicht entschieden, als Bouchardat fand, dass ein Gemenge von Trauben- und Rohrzucker, zusammen in Wasser gelöst, ebenfalls nicht krystallisirt, wenn nicht ein gewisser Ueberschuss von Rohrzucker darin enthalten ist. Bei einem Gemenge von gleichen Theilen beider Zuckerarten bekam er kaum ⅕ vom Rohrzucker krystallisirt. Als er die Zuckerauflösung mit $^1/_{25}$ vom Gewicht des Zuckers Schwefelsäure behandelte und einige Minuten lang kochte, bis die Masse braun wurde, so erhielt er, nach Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk, einen braunen Syrup von bittersüssem Geschmack, der durch Thierkohle nicht zu entfärben war, und den er ebenfalls, wiewohl vielleicht mit Unrecht, nicht für ein Gemenge, sondern für eine eigene, den Uebergang zu Humin bildende Zuckervarietät hält.

*Xyloidin.* Durch Braconnot ist gezeigt worden, dass concentrirte, farblose Salpetersäure auf verschiedene Pflanzenstoffe, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung gebracht wird, eine katalytische Kraft ausübt, wovon er einen sehr merkwürdigen Fall näher untersucht hat. Wenn Stärke, Inulin, Sägespähne, Gummi, Traganth, oder Saponin mit so viel stark concentrirter Salpetersäure angerührt werden, dass sich ein Brei bildet, so kann diese Masse bis zu einem gewissen Grade erwärmt werden, ohne dass Entwickelung von Stickoxydgas eintritt; dabei aber verwandelt sich die Masse in einen dicken Mucilago, der nach dem Erkalten zu einer Gallert erstarrt. Kaltes Wasser coagulirt ihn, zieht die Säure aus, und lässt die Stärke mit ganz anderen Eigenschaften, aber mit unverändertem Gewicht, zurück. Dieser Körper ist das Xyloidin. Nach dem vollkommenen Auswaschen der Säure und Trocknen ist es pulverförmig,

förmig, weiss, geschmacklos und röthet nicht Lackmus. Beim Erhitzen auf einem Kartenblatt schmilzt es und verkohlt sich bei einer Temperatur, wobei ersteres unverändert bleibt; es ist leicht entzündlich. Bei der Destillation hinterlässt es ⅛ schwer verbrennlicher Kohle und gibt ein essigsäurehaltiges Liquidum. Es verbindet sich mit Jod und wird gelb; Brom wirkt nicht darauf. In kochendem Wasser erweicht es und backt zusammen, ohne sich aufzulösen. In Alkohol ist es unlöslich; im Kochen nimmt dieser eine Spur auf und trübt sich beim Erkalten. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Farbe aufgelöst.

## 2) Gemischte katalytische Wirkung mit Affinität der Säure zu dem gebildeten Product.

Diese Art von Veränderungen sind hauptsächlich bei solchen Säuren bekannt, welche in liquider Form sehr wenig wasserhaltig zu erhalten sind, wie z. B. Schwefelsäure, *Phosphorsäure* und Arseniksäure. Wir haben in dem *Vorhergehenden* viele Fälle kennen gelernt, wo eine Pflanzensubstanz, bei gewöhnlicher Temperatur in Schwefelsäure aufgelöst, allmälig die Farbe verändert, und Nüancen von Gelb, Roth und Braun, seltener von Blau und Grün, durchläuft, ohne dass dabei die Säure eine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet. Bei Verdünnung mit Wasser und zuweilen erst bei Sättigung mit Alkali, wird der aufgelöste, nun zu etwas Anderem veränderte Körper ausgefällt. Dieser Fälle gibt es in der Pflanzenchemie sehr viele. Ich will hier nur an das Verhalten des Salicins, Populius, Piperins, Pikrotoxins, Columbins, Arthanitins, Cetrarins u. a. erinnern. Der Umstand, dass die neugebildeten Substanzen erst durch Verdünnung mit Wasser oder Sättigung mit einer Basis ausgefällt werden, zeigt, dass sie durch eine Verwandtschaft zu der Säure aufgelöst behalten wurden, die vielleicht auch an ihrer Bildung Theil gehabt hat.

Aus den Farben-Veränderungen, welche eine solche Auflösung in Schwefelsäure allmälig durchläuft, geht hervor, dass die katalytische Wirkung hierdurch mehrere bestimmte Verbindungen durchgeht, wie wir auch bei der Stärke, dem Gummi, dem Rohrzucker, gesehen haben, welche zuerst in

Stärkegummi, hierauf in Traubenzucker verwandelt, und zuletzt in Gestalt von Huminsäure abgeschieden werden. Hierbei kann es der Fall sein, dass wenn auch die Schwefelsäure zu den Zwischenstufen eine Verwandtschaft äussert, sie dieselbe doch nicht mehr auf das letzte katalytische Product ausübt. Ein solcher Fall ist der folgende, kürzlich von Robiquet beschriebene.

*Galläpfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure.* Wenn man 1 Th. Galläpfelsäure in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure auflöst, und diese Auflösung, die farblos ist, vorsichtig bis zu + 140° erhitzt, so wird sie gelb, rothgelb und zuletzt dunkel carminroth. Lässt man nun die Flüssigkeit erkalten, so setzen sich daraus rothe Krystallkörner ab. Beim Verdünnen mit Wasser wird noch mehr von diesem rothen Körper ausgeschieden, theils in rothen Flocken, theils in rothen körnigen Krystallen. Diese Substanz ist eine eigene Säure, die Robiquet *Acide meta-ellagique*, *metamorphische Ellagsäure*, genannt hat. Man bekommt davon die Hälfte bis zu $^2/_3$ vom Gewicht der angewandten Galläpfelsäure. Die Farbe dieser Säure ist kermesroth, sie ist geschmack- und geruchlos, bei + 120° verliert sie 10,5 Proc. Wasser, indem sie ein mattes Ansehen bekommt. Stärker erhitzt, sublimirt sich die wasserfreie Säure partiell in kleinen zinnoberrothen Krystallen, die sich auf den Theil der Masse, der verkohlt wird, absetzen. Kochendes Wasser löst nur 3 Zehntausendtheile seines Gewichts davon auf. Von Kalihydrat-Lösung wird sie leicht aufgenommen, die alle alkalische Reaction verliert, wenn sie damit gesättigt wird. Robiquet fand diese Säure aus $C^7 H^4 O^4$ zusammengesetzt, was die Zusammensetzung der Ellagsäure ist und worauf sich der Name bezieht. Inzwischen ist nicht angegeben, ob die Sättigungscapacität der Säure mit dieser Formel übereinstimmt. Dass sie indessen nicht Ellagsäure ist, zeigt sowohl die Farbe, als das Verhalten des Kalisalzes. Wird die mit der Säure gesättigte Lösung in Kalihydrat abgedampft, so krystallisirt daraus ein gefärbtes Salz, welches in Wasser leicht löslich ist. Dieser rothe Körper ist als Farbe anwendbar, und gibt dieselben Farbentöne wie Krapp, aber etwas matter und der Wirkung von Chlorwasser nicht widerstehend.

*Weinsäure und Schwefelsäure.* Bei der Auflösung von Weinsäure in concentrirter Schwefelsäure erleidet erstere eine katalytische Veränderung, die Schwefelsäure bemächtigt sich *eines* Theils ihres Wassers, und, ohne Verrückung der *relativen* Proportionen zwischen den Bestandtheilen der Weinsäure, entsteht daraus eine andere Säure von geringerer Sättigungscapacität, die ich weiter unten bei Beschreibung der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker entstehenden und mit Aepfelsäure verwechselten Säure abhandeln werde.

*Pflanzenfaser mit Schwefelsäure.* Ich habe bereits im Bd. VI. pag. 431 erwähnt, dass Leinewand, Baumwolle, Sägespähne und dergleichen durch Behandlung mit Schwefelsäure in dieselbe Art Gummi und Zucker, wie die Stärke, verwandelt werden, dass aber dabei die Säure ihre Eigenschaften verändert und sich zu Basen wie eine ganz andere Säure verhält; sie hat den Namen *Holzschwefelsäure*, Acide vegeto sulphurique, erhalten. In dem Vorhergehenden haben wir mehrere Säuren von ähnlicher Natur kennen gelernt, wie z. B. die Benzoëschwefelsäure, Bd. VI. pag. 179, die Benzidschwefelsäure, id. pag. 186, die Indigschwefelsäuren, Bd. VII. pag. 211, und in dem Folgenden werden wir noch mehrere kennen lernen. Ich habe schon im Bd. VI. p. 180 einige Ansichten über die allgemeinen Verhältnisse dieser Säuren angegeben. Diese Ansichten haben durch neue, von mir unternommene Untersuchungen, die mich noch beschäftigen, eine weitere Entwickelung bekommen, wovon ich hier eine kurze Darstellung geben will, die in einem und in dem anderen Punkt die früheren Angaben berichtigt. — Die Schwefelsäure verbindet sich in diesen Fällen mit einem organischen Körper, der bisweilen ein organisches Oxyd ist, bisweilen keinen Sauerstoff enthält, und dieser Körper geht dann mit der Säure, als ein davon nicht abscheidbarer Bestandtheil, in ihre Verbindungen mit Salzbasen über. Hierbei behält nun entweder die Säure ihre frühere Sättigungscapacität, oder diese vermindert sich bis auf die Hälfte. In einigen der letzteren Fälle kommt dies daher, dass sich der Körper, mit dem die Säure verbunden ist, wie eine Basis verhält, und die neue Säure dann als ein zweifach-schwefelsaures Salz von dieser Basis zu betrachten ist, in welchem

die andere Hälfte der Säure durch eine unorganische Basis neutralisirt werden kann, wodurch ein neutrales Salz mit zwei Basen entsteht. Von der Art sind die Verbindungen, die der Aether, nicht allein mit Schwefelsäure, sondern auch mit vielen andern unorganischen und organischen Säuren bildet. Diese Fälle sind daran zu erkennen, dass solche Salze, wenn man sie in der Wärme mit einer, im Ueberschuss zugesetzten, stärkeren unorganischen Basis, z. B. Kalihydrat behandelt, in gewöhnliche schwefelsaure Salze verwandelt werden, und die organische Basis aus der Verbindung ausgeschieden wird. In anderen Fällen jedoch kann eine stärkere Basis, in welchem Ueberschuss sie auch angewendet werden mag, nichts abscheiden. Die Aenderung der Sättigungscapacität der Säure muss dann eine andere Ursache haben. Es ist nämlich möglich, dass die neue Säure keine Schwefelsäure mehr enthalte, sondern sich in Unterschwefelsäure verwandelt habe, wobei die Sättigungscapacität zwar der der Säure gleich ist, aber zur Hälfte reducirt zu sein scheint, wenn man sie als Schwefelsäure berechnet. Es ist schwierig, dieses Verhalten mit völliger Sicherheit zu beweisen, allein es glückte doch, dasselbe bei einer Säure nachzuweisen, die Naphthalinschwefelsäure genannt worden ist, und worin man 2 Atome Schwefelsäure angenommen hat, die aber nur 1 Atom Unterschwefelsäure in Verbindung mit dem organischen Körper enthält. Wir werden diese Säure weiter unten kennen lernen. Hieraus lässt sich vermuthen, dass dieses Verhältniss vielleicht in allen den Fällen statt findet, wo die Sättigungscapacität der Schwefelsäure auf die Hälfte reducirt ist, und wo das Kalisalz durch Kochen mit überschüssigem Kalihydrat nicht in schwefelsaures Kali verwandelt werden kann. Als Beweis, dass das Salz Unterschwefelsäure enthalte, führt Liebig an, dass wenn das mit überschüssigem Kalihydrat gemengte Kalisalz von einer solchen Säure zuerst bis zum Eintrocknen und hierauf so weit erhitzt werde, bis der organische Körper dadurch zerstört zu werden anfange, und das Salz hierauf in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure übersättigt werde, sich schweflige Säure entwickele, deren Menge durch Aufkochen noch vermehrt werde. Dies ist in der That mit dem unterschwefelsauren Kali der Fall, wenn man es bis zu einem gewissen

Grad mit Kalihydrat erhitzt, und lässt sich mit schwefelsaurem Kali und Kalihydrat, gemengt mit einem organischen Körper, und bis zur anfangenden Verkohlung des letzteren erhitzt, nicht hervorbringen. Gleichwohl kann die hier angeführte Meinung von dem Vorhandensein von Unterschwefelsäure in denjenigen Säuren, deren Sättigungscapacität auf die Hälfte reducirt zu sein scheint, und deren Kalisalze mit überschüssigem Kalihydrat kein schwefelsaures Kali bilden, vorläufig für nicht mehr als eine grosse Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, so lange nicht die bis jetzt bekannten Säuren aus diesem Gesichtspunkt untersucht worden sind.

Indessen sind es nicht blos die Schwefelsäure und Unterschwefelsäure, welche Säuren von dieser Natur bilden; sie können auch mit anderen Säuren erhalten werden. Salpetersäure und vielleicht auch salpetrige Säure bilden mehrere der Art, sowohl mit vegetabilischen als animalischen Substanzen, und könnten wir von diesen stärkeren Säuren den organischen Körper trennen, so würde derselbe wahrscheinlich in Verbindung mit anderen, weniger starken Säuren analoge saure Verbindungen bilden können. Es ist möglich, dass man künftig Methoden entdecken werde, vermittelst deren man den organischen Körper von einer Säure auf eine andere übertragen kann.

*Holzschwefelsäure.* Sie ist von Braconnot entdeckt worden. Man erhält sie, wenn man bei der Bereitung von Zucker aus leinenen Lumpen oder Sägespähnen mit Schwefelsäure (Bd. VI. pag. 431), statt die freie Säure mit kohlensaurem Kali zu sättigen, dazu kohlensaures Bleioxyd oder kohlensaure Baryterde nimmt, und aus der filtrirten Flüssigkeit im ersteren Falle das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, oder im anderen die Baryterde durch vorsichtig zugemischte Schwefelsäure ausfällt. Die wieder filtrirte Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann mit Alkohol behandelt, welcher Gummi abscheidet und die freie Säure nebst dem Zucker auflöst. Der Alkohol wird wieder abgedampft und der zurückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, wovon die Säure, mit Hinterlassnng des Zuckers, aufgenommen wird. Die Aether-Auflösung ist gelb und lässt nach dem Verdampfen des Aethers eine fast ungefärbte, scharf saure, fast ätzende Säure zurück,

welche die Zähne stark angreift, nicht krystallisirt erhalten werden kann und aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Bei einer + 20° übersteigenden Temperatur fängt sie an braun zu werden. Noch etwas vor + 100° zersetzt sie sich, schwärzt sich, und die Flüssigkeit setzt dann beim Verdünnen eine kohlige Substanz ab, enthält freie Schwefelsäure und fällt die Barytsalze. Bei einer Temperatur über + 100° zersetzt sie sich mit starker Entwickelung von schwefligsaurem Gas. Diese Säure gibt mit allen Basen leicht auflösliche Salze. Sie fällt weder Chlorbarium noch basisches essigsaures Bleioxyd, und mit Bleioxyd oder Baryterde gesättigt, gibt sie leicht auflösliche, zu gummiartigen Massen eintrocknende Salze. Ihre Salze sind meistens zerfliesslich und in Alkohol unlöslich. Die Salze mit alkalischer Base geben, beim gelinden Erhitzen in Destillationsgefässen, schweflige Säure, und lassen ein mit Kohle gemengtes neutrales Salz zurück. Aus diesem letzteren Umstand folgt indessen nicht, dass diese Säure Unterschwefelsäure enthält.

### 3) Wirkung der Säuren auf organische Stoffe durch wechselseitige Zersetzung.

Diese Wirkung wird nur von denjenigen Säuren hervorgebracht, die auf nassem Wege desoxydirt werden können, nämlich durch Schwefelsäure und Salpetersäure, durch die Säuren des Chlors, Broms und Jods, durch Chromsäure und die Mangansäuren. Es ist wahrscheinlich, dass die zersetzende Einwirkung der Chlorsäuren sehr wichtige und lehrreiche Erscheinungen darbieten werde, aber diese Säuren sind bis jetzt so gut wie noch gar nicht versucht.

*Concentrirte Schwefelsäure*, die bei einer etwas erhöhten Temperatur auf Pflanzenstoffe wirkt, wird zu schwefliger Säure reducirt, nach welcher das Gemenge bald zu riechen anfängt; zuletzt entwickelt sich dieselbe in Gasform, die Masse verdickt und schwärzt sich, was fortfährt, bis das Ganze das Ansehen von Kohle hat. Hierbei bilden sich nun Producte, die von ziemlich verschiedenartigen Pflanzenstoffen, mehr von gleichartiger Natur ausfallen, indem sie sich mehr der Einfachheit der unorganischen Zusammensetzung nähern. Hatchett, der das Verhalten hierbei zuerst untersuchte,

fand, dass durch diese Behandlung von sehr vielen Stoffen eine in Wasser und Alkohol lösliche Substanz entstehe, die, nach dem Ausziehen aus der unlöslichen kohligen Masse, die Leimauflösung fällt, deshalb mit dem Gerbstoff verglichen und künstlicher Gerbstoff genannt worden ist. Er erhielt dieselben aus Leinöl, Talg, Campher, Terpenthin (sowohl aus dessen Harz, als Oel), aus Mastix, Elemi, Benzoë, Copal, Copaiva-, Tolu- und Peru-Balsam, Asa foetida, Bernstein. — Von Wachs und Gummi wurde wenig erhalten, und Drachenblut, Gummigutt, Weihrauch, Myrrhe, Ammoniakgummi, Guajac, Caoutschouc, Manna, Lakriz, Gummi, Zucker und im Allgemeinen solche Stoffe, die mit Salpetersäure viel Oxalsäure bilden, gaben nichts davon. Zur Bildung dieser Gerbsäure löste er 1 Th. der Pflanzensubstanz in 4,8 Th. Schwefelsäure auf, liess das Gemische einige Tage stehen und erhitzte es dann gelinde, so lange sich noch schweflige Säure entwickelte. Es blieb nun eine kohlige Masse, aus der Wasser die freie Säure, nicht aber die Gerbsäure auszog. Sie wurde gut mit Wasser ausgewaschen und darauf mit Alkohol übergossen, *welcher die* Gerbsäure auflöste und eine kohlige Masse zu*rückliess*. Da Wasser nachher die Gerbsäure auflösen kann, dieselbe aber nicht aus der kohligen Masse auszieht, so scheint die Mitwirkung des Alkohols zu ihrer völligen Bildung nothwendig zu sein. — Die Auflösung in Alkohol ist dunkelbraun, fast schwarz und giebt eine extractartige, schwarzbraune Substanz von folgenden Eigenschaften: sie schmeckt zusammenziehend, riecht schwach nach gebranntem Zucker, giebt bei der Destillation keine Blausäure und kein Ammo*niak* und ist mit brauner Farbe in Wasser auflöslich. Die Auflösung gibt mit Zinn- und Bleioxyd-Salzen braune Niederschläge. Die durch Behandlung von Campher mit Schwefelsäure erhaltene Gerbsäure fällt auch Chlorcalcium und schwefelsaures Eisenoxyd mit brauner Farbe. In einer Auflösung von Leim bildet sie einen braunen, wenig zähen, in kochendem Wasser unlöslichen Niederschlag, und Häute kann sie gerben, wiewohl nur schwer. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt und zerstört, und von Salpetersäure in eine andere Art von künstlicher Gerbsäure verwandelt, deren ich bei den Einwirkungen der Salpetersäure erwähnen werde.

Die kohlige Masse, welche bei diesen Versuchen, nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol, übrig bleibt, ist nicht reine Kohle, sondern enthält von den Bestandtheilen der Schwefelsäure, und ihr Gewicht übersteigt bedeutend den Kohlenstoffgehalt des zerstörten Pflanzenstoffs, selbst nachdem sie durch Glühen in einem verschlossenen Gefässe von aller Feuchtigkeit befreit worden ist. Hierbei entwickelt sich schwefligsaures und Schwefelwasserstoff-Gas, Kohlensäure, Kohlenoxydgas, brenzliches Oel und etwas Wasser, und die zurückbleibende Kohle enthält noch Schwefel, und zwar, nach Chevreul, noch so viel, als zur Bildung von 5 bis 6 Proc. Schwefelsäure vom Gewicht der Kohle nöthig ist. Eine Auflösung von Kali zieht aus der kohligen Masse einen braunen Stoff aus, ohne dass aber dabei die Kohle ihren Schwefelgehalt verliert, der also darin nicht als Schwefelsäure enthalten zu sein scheint. Chevreul fand, dass diese Kohle (von Campher gewonnen) nach langem Auswaschen das Lackmuspapier röthete, und nach einiger Zeit selbst sauer zu schmecken anfing.

Die Einwirkung, welche *Salpetersäure* auf Pflanzenstoffe ausübt, ist weit stärker, als die anderer Säuren, und die Producte davon mannigfaltiger. Die Pflanzenstoffe und diese Säuren zersetzen sich gegenseitig, indem Kohlensäuregas und Stickstoffoxydgas, und nicht selten Cyanwasserstoffsäure mit Aufbrausen entweichen. Die hierbei in der Auflösung zurückbleibenden Stoffe sind verschieden, theils nach ungleich lange fortgesetzter Einwirkung der Salpetersäure, und theils nach der ungleichen Zusammensetzung der zerstörten Substanz. Von dem grössten Theile der Stoffe wird hierbei Oxalsäure hervorgebracht; die gleich zu beschreibende früher für Aepfelsäure gehaltene Säure im Anfange der Operation von einigen; andere, wie z. B. arabisches Gummi, Campher, Kork, bilden damit ganz eigenthümliche Säuren; Harze, Oele und sehr kohlenstoffreiche Materien erzeugen theils harzartige Verbindungen, theils eine eigene, besonders merkwürdige Gerbsäure; und stickstoffhaltige Materien bilden, ausser einigen der eben genannten Stoffe, bittere, krystallinische Substanzen; mit Kork entsteht eine Art von Wachs, mit Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss entsteht, aus-

ser andern Stoffen, ein gelbes, talgartiges Fett. — Ich werde hier diese Producte einzeln abhandeln.

## Eigenthümliche Säuren, gebildet durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Pflanzenstoffe.

### Zuckersäure. *Acidum saccharicum.*

Ich habe im Th. II. p. 152 angegeben, dass durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zucker, Stärke oder Gummi eine der Aepfelsäure ähnliche Säure gebildet werde, die aber keine Aepfelsäure ist. Sie ist zuerst von Scheele beobachtet worden, der sie für die genannte Säure hielt. Durch spätere Versuche, angestellt von mir, von Vogel und noch später von Trommsdorff d. ä., ergaben sich Verschiedenheiten zwischen dieser Säure und der Aepfelsäure, die zu erweisen schienen, dass sie nicht Aepfelsäure sein könne, ohne dass indessen dadurch die Natur dieser künstlichen Säure ins Klare gebracht wurde. Einer der am meisten in die Augen fallenden Unterschiede bestand darin, dass äpfelsaures Bleioxyd in siedendem Wasser löslich, und daraus in Blättchen krystallisirbar ist, und dass der hierbei noch ungelöst bleibende Theil des Bleisalzes während des Siedens unter dem Wasser zu einer Masse zusammenschmilzt, was mit dem künstlichen äpfelsauren Bleioxyd nicht der Fall war. Hierauf wurde die Untersuchung dieser Säure von Guerin-Vary wieder aufgenommen, der sie für eine eigenthümliche Säure erklärte, zusammengesetzt, nach seiner Analyse des Bleisalzes, aus $C^4 H^6 O^6$; er nannte sie *Acide oxalhydrique*, weil, nach ihm, ihre Zusammensetzung mit 2 Atomen Oxalsäure und 3 Doppelatomen Wasserstoff vorgestellt werden könnte. Er beschrieb mehrere Salze von dieser Säure, und indem er unter Anderem zeigte, dass ihr Bleioxydsalz aus der siedendheiss gesättigten Lösung in Schuppen anschiesst und der Ueberschuss beim Sieden erweicht und halb schmilzt, gab er zu der Vermuthung Anlass, dass seine Versuche vielleicht gerade das Gegentheil von dem beweisen, was er beweisen wollte, dass nämlich wirklich Aepfelsäure in der so

bereiteten Säure enthalten sei. Indessen ist durch eine spätere Untersuchung von Erdmann erwiesen worden, dass sie allerdings eine eigenthümliche Säure ist, und zwar, nach ihm, von derselben procentischen Zusammensetzung wie die Weinsäure, aber von andern Eigenschaften, ein Resultat, womit aber wieder neuere Versuche von Hess nicht übereinstimmen.

In Betreff der Darstellung der Säure verweise ich auf Th. II. p. 152, und bemerke nur, dass was ich jetzt über diese Säure anführen werde, bei der Herausgabe des II. Theils noch nicht bekannt war. — Wenn die Säure aus Zucker oder Stärke mit Salpetersäure bereitet wird, so entsteht zugleich eine Portion Stärkegummmi und Huminsänre, von welcher letzteren die Flüssigkeit gefärbt wird. Bei Ausfällung der mit kohlensaurer Kalkerde gesättigten Flüssigkeit mit Alkohol, wird dieses Gummi mitgefällt, man bekommt es dann mit der Säure, von der es allmälig in Huminsäure verwandelt wird, wodurch sich die Säure gelb und zuletzt braun färbt. Dies ist weniger der Fall, wiewohl ihm nicht ganz vorgebengt wird, wenn man die Säure aus Gummi bereitet. Erdmann erhielt zuletzt auf die Art die Säure farblos, dass er die braune Säure mit Ammoniak sättigte, wieder mit essigsaurem Blei fällte, den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzte, wobei die Huminsäure bei dem Schwefelblei blieb; beim Abdampfen wurde die Flüssigkeit wieder braun, sie wurde wieder mit Ammoniak gesättigt und abermals durch Schwefelwasserstoff gefällt, und dies wurde so oft wiederholt, bis die Säure beim Abdampfen nicht mehr braun wurde, was eine sechsmalige Wiederholung des Verfahrens erforderte. Durch Verdunstung im leeren Raum erhielt Erdmann einen wasserklaren Syrup, der allmälig zu einer gummiähnlichen, spröden, gelblichen Masse eintrocknete, die in der Luft wieder Feuchtigkeit anzog nnd zu einer syrupdicken Masse zerfloss. Guerin-Vary erhielt einen zähen Syrup von scharfsaurem Geschmack und 1,416 sp. Gew. bei + 20°, der in der Luft wieder Feuchtigkeit anzog, bis er 1,375 sp. Gew. erlangt hatte. Sonst schien er innerhalb mehrerer Monate keine weitere Veränderung zu erleiden. In sehr concentrirter Form setzte er in einer verschlossenen Flasche im Verlauf eines Monates einige Krystalle ab. Diese Krystalle waren,

allem Anschein nach, Weinsäure. Mit Alkohol liess er sich in allen Verhältnissen mischen; Aether oder Terpenthinöl nahmen selbst im Kochen nur wenig davon auf. Von Salpetersäure wurde er in Oxalsäure verwandelt.

Erdmann fand, dass die Salze dieser Säure die Eigenschaft haben, in aufgelöstem Zustand in kurzer Zeit in weinsaure Salze verwandelt zu werden. Wurde die Säure halb mit Kali gesättigt, so verwandelte sie sich nach einigen Tagen gänzlich in zweifach-weinsaures Kali; aber auch die neutralen Salze verwandelten sich in weinsaure, ohne dass sich dabei etwas Anderes bildete. Erdmann analysirte die Verbindung der Säure mit Bleioxyd, die zwar bei verschiedenen Bereitungen nicht von identischer Zusammensetzung erhalten werden konnte; indem er aber das Salz auf die Art analysirte, dass mit der einen Hälfte der Bleioxydgehalt bestimmt, und die andere Hälfte mit Kupferoxyd verbrannt wurde, ergab es sich, dass die verbrannte Säure absolut die Zusammensetzung der Weinsäure gehabt hatte, nämlich $C^4 H^4 O^5$. Damit stimmt Guerin-Vary's Analyse in so fern überein, dass sie der Zusammensetzung $C^4 H^4 O^5 + \dot{H}$, oder wasserhaltiger Weinsäure entspricht, ein Resultat, das jedoch nicht erhalten werden durfte, da das Bleisalz, welches er verbrannte, wasserfrei erhalten werden kann. Aus diesen Versuchen schien es also klar zu sein, dass die Verwandlung der Säure in Weinsäure von analoger Art war, wie der Uebergang der Phosphorsäure von der einen Modification in die andere. Aus diesem Grunde nannte Erdmann die untersuchte Säure Metaweinsäure, eine Benennung, die ich jedenfalls aus denselben Gründen für unzulässig halte, wie die Benennung Metaphosphorsäure (Th. II. p. 58). — Bei den Versuchen, die Sättigungscapacität der Säure zu bestimmen, bekam Erdmann durch die partiellen Verwandlungen in weinsaure Salze so variirende Resultate, dass er nicht zu entscheiden wagte, ob sie der der Weinsäure gleich kam oder geringer war. Aus Guerin-Vary's Analyse des Zinksalzes, sowie aus Hess's Analyse des Kalksalzes und den weiter unten anzuführenden Versuchen von Fremy scheint zu folgen, dass ihre Sättigungscapacität nur ⅔ von der der Weinsäure sei, oder dass 1 Atom Säure, gebildet aus 3 Atomen Weinsäure, 2 Atome Basis sättigt.

Ich habe im zweiten Theile pag. 139 einer von **Braconnot** entdeckten Modification der Weinsäure erwähnt, die durch Schmelzen der letzteren in der Wärme entsteht. Mit dieser nun verglich **Erdmann** seine Säure und fand, dass, wenn Weinsäure bei einer Temperatur, wobei sie noch nicht gelb wird, also bei ungefähr + 120°, so lange geschmolzen erhalten wird, dass ein Tropfen der Masse auf einem kalten Glas klar und durchsichtig, ohne alle Trübigkeit, erstarrt, nun dieselbe Säure entstanden ist. Es geht dabei nur wenig Wasser weg. Dieselbe Säure wird auch, nach **Buchner** d. j., beim Schmelzen von Traubensäure erhalten. Die durch Schmelzen gebildete Säure, sowie auch deren Salze, gehen jedoch viel rascher in Weinsäure oder weinsaure Salze über, so dass die Salze der mit Salpetersäure bereiteten Säure hierzu Tage, wenn die Salze der geschmolzenen Säure nur Stunden brauchen, und die mit Salpetersäure bereitete freie Säure kann, wie wir sahen, Monate lang aufgelöst erhalten werden, ohne als Weinsäure zu krystallisiren. Dagegen krystallisirt Weinsäure aus der durch Schmelzen gebildeten Säure schon nach einigen Tagen. Indessen fand **Erdmann**, dass, je höher die Temperatur war, bei welcher die Säure geschmolzen wurde, um so langsamer die Verwandlung in Weinsäure vor sich ging. Ich kann hinzufügen, dass ich eine syrupartig geschmolzene Traubensäure hatte, die sich mehrere Wochen lang so erhielt, ohne zu erstarren oder zu krystallisiren.

Die Salze dieser Säure sind nicht richtig studirt, und die Angaben darüber haben nicht die Zuverlässigkeit, die man erwarten sollte, da man die neu gebildeten weinsauren Salze für noch unveränderte Salze nahm. Diess ist wenigstens mit den von **Guerin-Vary** beschriebenen krystallisirten Salzen der Fall. **Trommsdorff** erhielt damit nur solche Verbindungen, die nicht krystallisirten. Es ist leicht zu entdecken, dass ein Theil des Salzes in weinsaures übergegangen ist, wenn man zu einer nicht concentrirten Auflösung einige Tropfen Chlorcalciumlösung mischt, wodurch weinsaurer Kalk gefällt wird. Concentrirte Lösungen können dadurch coagulirt werden, aber beim Verdünnen löst sich die ganze Masse wieder auf, wenn keine Weinsäure vorhanden war.

Das *Kalisalz* ist gummiähnlich. Nach **Guerin-Vary** soll es in vierseitigen Prismen krystallisiren.

Das *Natronsalz* ist ebenfalls gummiähnlich, und nach Guerin-Vary soll selbst das saure Salz nicht krystallisiren.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt nicht, wenn es neutral ist; beim Abdampfen wird es aber sauer und krystallisirt dann in vierseitigen Prismen. Aus diesem sauren Salz bereitete Guerin-Vary die von ihm untersuchte Säure. Es scheint demnach, als habe das krystallisirte Salz wirklich die neue Säure, und nicht Weinsäure enthalten.

Die Salze von *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalkerde*, gebildet durch Sättigung der verdünnten Säure mit der kohlensauren Basis, trocknen zu durchsichtigen Massen ein, die sich nachher sowohl in kaltem, als in warmem Wasser schwer auflösen. Wird zu den Auflösungen dieser Salze eine Auflösung des Hydrats der Erde gemischt, so entstehen Niederschläge, die in reinem Wasser löslich sind, und in diesen Lösungen, worin Basis und Säure in einem geeigneteren Verhältniss enthalten sind, um in weinsaure Salze überzugehen, verwandeln sie sich sehr rasch in diese, wobei denn das weinsaure Salz niederfällt. Das Kalksalz ist von Hess analysirt worden. Bei + 100° getrocknet, kann seine Zusammensetzung durch $2\,\dot{C}a + 3\,(C^4 H^4 O^5) + 2\,\dot{H}$ ausgedrückt werden.

Das *Zinksalz* wird durch wechselseitige Zersetzung bereitet, es schlägt sich in Gestalt eines weissen Pulvers nieder, welches nach der Analyse von Guerin-Vary aus $2\,\dot{Z}n + 3\,(C^4 H^4 O^5) + 5\,\dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Daz *Eisenoxydulsalz*, durch Auflösen von Eisen in der Säure erhalten, trocknet zu einem grüngelben Gummi ein.

Das *Kupferoxydsalz*, durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd, trocknet auf gleiche Weise ein.

Das *Bleioxydsalz* wird durch doppelte Zersetzung pulverförmig gefällt. Wird das frisch bereitete noch nasse Salz mit vielem siedenden Wasser vermischt und eine Zeit lang damit gekocht, so löst sich eine Portion auf und setzt sich beim Erkalten in feinen Schuppen ab. Der ungelöste Theil backt beim Kochen zu einem Kuchen zusammen, wenn er nicht viel weinsaures Bleioxyd enthielt, welches dies verhindert. Wenn die mit vielem Wasser verdünnte Auflösung

des Kalksalzes dieser Säure mit Essigsäure vermischt, zum Sieden erhitzt, und dann so lange mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird, bis der Niederschlag sich nicht mehr aufzulösen anfängt, so krystallisirt das schuppige Salz in etwas grösserer Menge beim Erkalten heraus, und aus der erkalteten Flüssigkeit kann man durch neue Aufkochungen zu wiederholten Malen neue Antheile davon bekommen. Wird dieses schuppige Salz dann mit Wasser gekocht, so löst sich ein Theil auf und der ungelöste schmilzt halb zu einem Klumpen, und gleicht also in dieser Hinsicht dem äpfelsauren Blei, ist aber in Wasser weit weniger löslich, sowie auch die Blättchen viel kleiner und im Ansehen von dem äpfelsauren Salz sehr verschieden sind. Durch fortgesetztes Sieden wird es zuletzt in weinsaures Salz verwandelt. Nach Guerin-Vary's Angabe verbrennt das Salz beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Verpuffung.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung gebildet, schlägt sich in Gestalt einer gelatinösen Masse nieder, die sich bald schwärzt und beim Kochen zu Silber, oder wahrscheinlich zu Kohlenstoffsilber reducirt, indem sich ein Silbersalz in der Flüssigkeit löst, die nun neu gebildete Oxalsäure enthält.

Die nun beschriebene Modification der Weinsäure kann, nach Versuchen von Fremy, wovon bis jetzt übrigens nur das summarische Resultat bekannt gemacht ist, auch durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure gebildet werden. Wird Weinsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung gelinde erwärmt und die Säuren, nach der Verdünnung mit Wasser, auf eine der gewöhnlichen Arten von einander getrennt, so erhält man eine Säure, die nach dem völligen Eintrocknen im luftleeren Raum, aus 2 Atomen Wasser und 3 ($C^4 H^4 O^5$) besteht, und welche bei dem Neutralisiren mit Basen diese 2 Wasseratome gegen 2 Atome Basis vertauscht. Diese Säure geht in verdünnter Lösung von selbst in gewöhnliche Weinsäure über; kocht man aber diese Lösung, so setzt sie eine andere, in Wasser unlösliche Säure ab, welche die Zusammensetzung der ersteren, aber eine nur halb so grosse Sättigungscapacität hat, und die also in wasserhaltigem Zustand aus 3 ($C^4 H^4 O^5$) + $\dot{H}$ besteht, worin



das Wasseratom, bei der Sättigung mit Basen, gegen 1 Atom Basis ausgetauscht wird.

Diese Thatsachen würden in wissenschaftlicher Hinsicht von grosser Wichtigkeit sein, indem sie uns über die Metamorphosen von Säuren, von ganz anderer Beschaffenheit als die isomerischen Modificationen, wovon Weinsäure und Traubensäure, Citronensäure und Aepfelsäure Beispiele sind, und die nicht in einander übergehen, Aufschluss geben würden. Diese neue Art von Metamorphose ist schon vorher bei den Säuren des Phosphors bekannt gewesen, wovon ausser den beiden im II. Theile dieses Werkes beschriebenen, später noch eine dritte hinzugekommen ist, die in wasserhaltigem Zustand durch $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \dot{H}$ repräsentirt werden kann, und die also nur eine halb so grosse Sättigungscapacität hat, als die Säure in dem geglühten phosphorsauren Natron. Zu derselben Klasse von Erscheinungen könnten vielleicht auch die sonderbaren Verhältnisse von Aenderung in der Sättigungscapacität bei der Citronensäure, deren ich bei Beschreibung dieser Säure im II. Theile erwähnt habe, gehören. Allein es *dürfte* wohl noch sehr Vieles aufzuklären übrig sein, ehe wir über diese Verhältnisse einigermaasen richtige Begriffe bekommen.

Denn nach einer neuern Untersuchung von Hess hat die aus Zucker durch Einwirkung von Salpetersäure gebildete Säure nicht die von Erdmann angegebene Zusammensetzung, sondern sie ist mit der Schleimsäure gleich zusammengesetzt. Wird diese Säure halb mit Kali gesättigt, so krystallisirt, nach Hess, ein saures Salz, welches wie Cremor tartari aussieht, und durch Umkrystallisirung aus einer siedend heiss gemachten Auflösung rein zu erhalten ist. 100 Th. von diesem von hygroscopischem Wasser befreiten Salz gaben nach dem Verbrennen eine Quantität kohlensaures Kali, die 18,66 Th. Kali enthielt. Wird dieser Rückstand mit 100 Th. unzersetztem Salz vermischt, so entsteht das neutrale Kalisalz dieser Säure. Zweifach-weinsaures Kali enthält nahe an 25 Proc. Kali. Demnach ist wenigstens die Säure in diesem neuen Salz nicht Weinsäure. Durch die Analyse sowohl des sauren Kalisalzes, welches in Sauerstoffgas verbrannt wurde, als des mit Kupferoxyd verbrannten Bleisalzes, fand Hess für diese Säure folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 37,21 | — 6 — | 37,94 |
| Wasserstoff | 4,21 | — 8 — | 4,13 |
| Sauerstoff | 58,58 | — 7 — | 57,93 |

Ihr Atomgewicht ist 1208,56 und ihre Sättigungscapacität 8,276 oder 1/7 von ihrem Sauerstoffgehalt. Diess ist aber eine mit der Schleimsäure vollkommen isomerische Säure = $2\ C^3 H^4 + 7\ O$. Ihr saures Kalisalz besteht aus $\dot{K}\ C^6 H^8 O^7 + \dot{H}\ C^6 H^8 O^7$.

Da nun drei verschiedene Chemiker, welche diese Säure untersucht haben, zu so abweichenden Resultaten gelangt sind, bleibt Nichts übrig, als dass ein Vierter nachweise, welcher von ihnen die Wahrheit getroffen hat. Vorläufig schien es mir angemessen zu sein, dieser Säure einen eigenthümlichen Namen zu geben; ich habe dem Namen Zuckersäure den Vorzug gegeben, da er auf die Entstehung hinweist, ohne dass eine Verwechselung mit der früheren Anwendung dieses Namens für Oxalsäure jetzt noch zu befürchten sein dürfte.

## Schleimsäure. *Acidum mucicum.*

Diese Säure ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält sie durch Einwirkung von Salpetersäure auf Gummi, daher der Name. Auf dieselbe Weise wird sie aber auch aus Milchzucker erzeugt, weshalb sie Scheele Milchzuckersäure nannte. Ein Theil arabisches Gummi wird mit 2 Theilen nicht zu starker Salpetersäure, oder 1 Theil Milchzucker mit 6 Theilen Salpetersäure digerirt, bis die Gasentwickelung abzunehmen anfängt. Beim Erkalten fällt ein weisses Pulver zu Boden, welches auf das Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wird. Dieses Pulver ist die Schleimsäure. Durch Digestion mit frischer Salpetersäure kann man aus der Lösung noch etwas mehr Schleimsäure erhalten; dann aber erhält man durch Abdunsten Oxalsäure, und zuletzt bleibt die vermeintliche Äpfelsäure zurück. Laugier gibt an, dass die aus Gummi bereitete Schleimsäure theils schleimsauren, theils oxalsauren Kalk enthalte, wovon man sie befreien könne, wenn man sie erst mit verdünnter Salpetersäure

petersäure digerire, dann in kochendheissem Wasser auflöse, filtrire und sich absetzen lasse.

Die Schleimsäure hat einen schwach sauren Geschmack, dem des Cremor tartari nicht unähnlich; sie ist weiss, pulverförmig, fast unlöslich im kalten Wasser, kann aber in 60 Theilen kochenden Wassers aufgelöst werden. Beim Abkühlen dieser Lösung schlägt sich ¼ der aufgelösten Säure als ein weisses, feines, krystallinisches Pulver nieder. Sie ist nicht flüchtig, sondern wird durch Destillation zerlegt, und gibt eine sogenannte Brenzsäure. Wenn man eine kochendheiss gesättigte Auflösung von Schleimsäure schnell bis zur Trockenheit abdunstet, so wird sie gelblichbraun, und man erhält eine zähe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Masse, die schärfer sauer als die Schleimsäure ist. Dieser längst bekannte, von Laugier entdeckte saure Körper ist neuerlich von Malaguti untersucht worden, welcher fand, dass er eine ähnlich beschaffene Modification der Schleimsäure ist, wie die oben erwähnte von der Weinsäure. Wird er in Alkohol gelöst und diese Lösung dann freiwillig verdunsten gelassen, so krystallisirt die ᵇSchleimsäure in quadratischen Tafeln oder Blättern. Die Umstände, wodurch sie sich von der gewöhnlichen unterscheidet, sind folgende: sie ist in Alkohol löslich, worin diese unlöslich ist; Wasser löst im Sieden 0,058 seines Gewichts davon auf, während es von der gewöhnlichen nur 0,015 auflöst. Kaltes Wasser löst von der ᵇSchleimsäure 0,0136 auf, während dagegen die gewöhnliche darin fast unlöslich ist. Ihre Salze sind viel leichter löslich, als die der gewöhnlichen Säure und verwandeln sich in aufgelöstem Zustand bald in schleimsaure Salze. Sogar die Säure selbst, wenn ihre im Sieden gesättigte wässrige Lösung nicht unter fortwährendem Erhitzen abgedampft, sondern erkalten gelassen wird, setzt gewöhnliche Schleimsäure ab.

Die Zusammensetzung der Schleimsäure ist zuerst von mir bestimmt worden. Ich fand sowohl die freie, als die an Bleioxyd gebundene Säure zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 33,8—35,0 | — | 6 | — | 34,72 |
| Wasserstoff | 4,8— 4,7 | — | 10 | — | 4,72 |
| Sauerstoff | 61,4—60,3 | — | 8 | — | 60,56 |

Bei einer Analyse der Schleimsäure fand **Malaguti** ganz dieselbe Zusammensetzung, woraus folgt, dass beide dieselbe relative Anzahl einfacher Atome enthalten; aber es ist sehr wahrscheinlich, wiewohl keineswegs untersucht, dass ihre Sättigungscapacität verschieden sei.

Bei einer späteren Untersuchung über die Aetherart, die mit Schleimsäure gebildet werden kann, fand **Malaguti** ein solches Bestandtheilsverhältniss, dass die obige Zusammensetzung nur mit der Annahme als normal zu betrachten ist, dass das, was wir seither für wasserfreie Schleimsäure hielten, 1 Atom Wasser enthält, also wasserhaltige Säure ist. Er bereitete schleimsaures Silberoxyd und fand bei der Analyse dieses Salzes, dass die mit Silberoxyd verbundene Säure besteht aus:

| | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 6 | — | 37,949 |
| Wasserstoff | 8 | — | 4,130 |
| Sauerstoff | 7 | — | 57,921 |

Ihr Atomgewicht ist 1208,546, und ihre Sättigungscapacität 8,275 oder 1/7 von ihrem Sauerstoffgehalt. Hieraus folgt also, dass sowohl die pulverförmige Säure als deren Bleisalz 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten *). Wenn man sich eine theoretische Betrachtung über die Zusammensetzung dieser Säure machen will, so scheint sie sich mit der Ueberchlorsäure und Uebermangansäure in eine Klasse zu stellen, und ihre rationelle Zusammensetzungsformel $2C^3H^4 + 7O$ oder $\mathrm{Є}^3H^4 + 7O$ zu sein **).

---

*) Es ist daher zu erinnern, dass die im V. Bd. in den Tabellen aufgestellten schleimsauren Salze auf jedes Atomgewicht alle das Gewicht von 1 Atom Wasser enthalten, welches, um das wahre Atomgewicht zu erhalten, abgezogen werden muss. Dasselbe gilt von der Säure selbst.

**) Da wir in der Fortsetzung dieses Werkes öfters in den Fall kommen, Formeln für organische Oxyde zu gebrauchen, die entweder lang werden können, wenn sie die Atom-Zusammensetzung ausdrücken, oder diese nicht angeben, wenn die Anfangsbuchstaben der Namen angewendet werden, wie z. B. $\overline{Mu}$ für Schleimsäure, wobei das Gedächtniss zum Behalten des Atomverhältnisses oft nicht ausreicht, so werden wir uns folgender Abänderung bedienen. Der Körper wird mit seinem Anfangsbuchstaben und, wo es nöthig ist, mit Hinzufügung noch eines anderen Buchstabens bezeichnet. Zur Linken des Anfangsbuchstabens

Es ist ein bemerkenswerther Umstand, dass die Säuren, bei denen die oben erwähnten, in aufgelöster Form freiwillig in einander übergehenden, metamorphischen Modificationen bis jetzt vorgekommen sind, mit Ausnahme der Citronensäure, alle Säuren sind, die 5 und 7 Atome Sauerstoff enthalten, und worin wir 2 Atome Radical zu vermuthen Grund haben, nämlich Phosphorsäure, Weinsäure, Brenztraubensäure und Schleimsäure. Dies scheint anzudeuten, dass ein solcher Zustand, wenn auch nicht ausschliesslich ihnen angehörend, wenigstens bei ihnen leichter hervorgebracht wird, als bei anderen.

Die Salze der Schleimsäure zeichnen sich im Allgemeinen durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Ihre wässrige Auflösung wird durch andere Säuren gefällt, indem sie die Schleimsäure ausscheiden, die vermuthlich durch ihre oben erwähnte Verwandlung in ᵇSchleimsäure, und die Wiederverwandlung dieser in gewöhnliche Schleimsäure beim Erkalten der siedendheissen Lösung, am leichtesten von anderen schwerlöslichen Säuren zu unterscheiden sein möchte. *Beim Erhitzen* riechen sie wie die verbrennenden weinsauren Salze.

*Schleimsaures Kali*, $\dot{K}\,{}_{8}\overset{6\cdots}{Mu} + \dot{H}$, schlägt sich aus seiner siedendheiss gesättigten Lösung beim Erhalten in krystallinischen Körnern nieder. Ist in 8 Th. siedenden Wassers löslich, in kaltem nur wenig. Enthält 1 Atom Krystallwasser. Ist in Alkohol unlöslich.

Das *Natronsalz*, $\dot{Na}\,\overset{\cdots}{Mu} + \dot{H}$, ist leichter löslich, als das vorhergehende, setzt sich beim Erkalten der gesättigten Lösung als eine krystallinische Kruste ab. Ist in 5 Th.

---

werden kleine Zahlen gestellt, von welchen die obersten die Atomzahl des Kohlenstoffs, und die untersten die des Wasserstoffs ausdrücken. Die Zahl des Stickstoffs, wenn er vorhanden ist, wird zwischen beide gesetzt. Die des Sauerstoffs wird mit Punkten bezeichnet, wenn sie nicht 10 übersteigt; z. B. ${}_{8}\overset{6\cdots}{Mu}$ Schleimsäure, ${}_{4}\overset{4\cdots}{Ma}$ Aepfelsäure. Wo in einer fortlaufenden Abhandlung eine solche Formel sich öfters wiederholt, können die kleinen Seitenzahlen wegbleiben, nachdem sie da, wo die Formel zuerst vorkam, angegeben worden sind, denn ihre Einführung bezweckt nur, dem Leser das Behalten der Atomzahlen zu erleichtern.

siedenden Wassers löslich. Seine gesättigte Lösung wird von Kalisalzen getrübt, die schleimsaures Kali fällen. Es enthält 1 Atom Krystallwasser.

Das *Lithionsalz*, $\dot{L}\,\dddot{Mu}$, bildet feine, weisse Nadeln, in Wasser leicht löslich.

Das *Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^4\,\dddot{Mu}+\dot{H}$, bildet beim Abdampfen eine krystallinische Kruste; aus einer siedendheiss gesättigten neutralen Lösung fällt es in Körnern nieder. Das beim Abdampfen sich absetzende schmeckt säuerlich.

ᵇ*Schleimsaures Ammoniak* ist fast das einzige ᵇschleimsaure Salz, welches bis jetzt in fester Form bekannt ist. Es entsteht, wenn eine kochendheiss gesättigte Lösung von Schleimsäure in Wasser mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, wobei sich das Salz sogleich in quadratischen Blättern abscheidet, bevor es sich noch in gewöhnliches schleimsaures Salz umändern kann. In siedendem Wasser ist es fast ganz unlöslich.

*Schleimsaure Baryterde*, $\dot{Ba}\,\dddot{Mu}+\dot{H}$, fällt durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines geschmacklosen, in siedendem Wasser wenig löslichen, weissen Pulvers nieder. Eine Lösung von Schleimsäure fällt dieses Salz aus Lösungen von salpetersaurem Baryt und von Chlorbarium.

Dasselbe gilt von dem *Strontian-* und dem *Kalkerde-Salz*.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{Mg}\,\dddot{Mu}+\dot{H}$, ist ebenfalls ein in Wasser wenig lösliches, weisses Pulver. Es fällt nicht sogleich bei doppelter Zersetzung von schwefelsaurer Talkerde mit schleimsaurem Kali.

Das *Thonerdesalz*, $\dddot{Al}\,\dddot{Mu}^3+s\,\dot{H}$, fällt nicht durch doppelte Zersetzung aus einer Lösung von Alaun. Wird aber Thonerdehydrat im Kochen in Schleimsäure aufgelöst, so fällt das Salz beim Erkalten der filtrirten Lösung nieder, und ist dann in siedendem Wasser wenig löslich. Die Mutterlauge enthält ein saures Salz, welches beim Abdampfen in Gestalt einer Salzkruste von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, und leicht löslich in siedendem Wasser, erhalten wird.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{Pb}\,\dddot{Mu}+\dot{H}$, fällt als ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver nieder, wenn Schleimsäure

oder ein schleimsaures Salz in eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd oder von Chlorblei getropft wird. Sein Wasser lässt es erst bei einer Temperatur entweichen, wobei es selbst zersetzt zu werden anfängt. Ammoniak zieht einen Theil der Säure aus, unter Bildung eines schleimigen basischen Salzes, welches beim Auswaschen und Trocknen leicht Kohlensäure anzieht.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\,\overline{\dddot{M}}u + \dot{H}$, fällt durch Doppel-Zersetzung in Gestalt eines grünen Pulvers nieder. Durch Behandlung von kohlensaurem Kupferoxyd mit Schleimsäure erhält man ein apfelgrünes Pulver, welches, nach Trommsdorff d. ä., aus $\dot{C}u^2\,\overline{\dddot{M}}u + \dot{H}$ besteht.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, $\dot{H}g\,\overline{\dddot{M}}u$. Gewöhnliche Schleimsäure fällt sogleich eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, und die Lösung klärt sich langsam. Von ᵇSchleimsäure wird es nicht sogleich gefällt, sondern es setzt sich erst allmälig ein körnig krystallinischer Niederschlag ab.

Das *Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\,\overline{\dddot{M}}u$. Gewöhnliche Schleimsäure gibt in salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen weissen, gelatinösen Niederschlag. Von ᵇSchleimsäure wird es nicht sogleich gefällt, aber nach einiger Zeit setzt sich eine weissliche, käseähnliche, fast wie Chlorsilber aussehende Masse ab.

## Brenzschleimsäure. *Acidum pyromucicum.*

Bei der trockenen Destillation wird die Schleimsäure zersetzt und gibt ein empyreumatisches, saures Wasser und ein Sublimat von kleinen Krystallen. Scheele, der dies zuerst beobachtete, verglich das Sublimat mit Benzoësäure oder Bernsteinsäure. Trommsdorff hielt es nachher wirklich für Benzoësäure, allein Houtou-Labillardière bewies, dass es eine eigene Säure sei, die er Acide pyromucique, Brenzschleimsäure, nannte. Man erhält dieselbe, wenn man die Krystalle in dem braunen Wasser auflöst, die Lösung filtrirt, und zur Krystallisation abdampft; die Krystalle sind braun. Man reinigt sie durch Umdestilliren in einer Retorte mit Vorlage, bei einer Temperatur von höchstens + 130° bis 140°. Das Sublimat ist noch etwas gelblich und in der Re-

torte bleibt ein wenig Kohle zurück. Durch abermaliges Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren erhält man die Säure farblos. 150 Th. Schleimsäure geben 8 bis 10 Theile der reinen Brenzsäure.

Diese Säure ist farb- und geruchlos, hat einen scharf sauren Geschmack, schmilzt bei + 130°, und wird bei einer, wenige Grade höheren Temperatur in Gestalt von Tropfen sublimirt, die nachher zu einer mit Krystallnadeln bekleideten krystallinischen Masse erstarren. In offenem Feuer verflüchtigt sie sich in stechend sauren Dämpfen. In der Luft ist sie unveränderlich. Zur Auflösung bedarf sie 26 Th. Wassers von + 15°, von siedendem Wasser nur 4 Th.; beim Erkalten dieser Lösung schiesst sie in länglichen Blättchen an, die sich in allen Richtungen durchkreuzen. In Alkohol ist sie leichter löslich als in Wasser. Von Salpetersäure wird sie nicht zersetzt; diese kann zu wiederholten Malen von ihr abgedampft werden, ohne merkbare Einwirkung.

Nach der von Labillardière angestellten Analyse sollte diese Säure aus $C^{5} H^{4} O^{6}$ bestehen; aber Boussingault zeigte später, dass dies nicht die richtige Zusammensetzung ist, und dass die krystallisirte Säure Wasser enthält, was durch vergleichende Analysen dieser letzteren und des Silbersalzes ermittelt wurde. Nach der Analyse des Silbersalzes besteht die Säure aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 58,8 | — | 10 | — | 58,7 |
| Wasserstoff | 3,1 | — | 6 | — | 2,9 |
| Sauerstoff | 38,1 | — | 5 | — | 38,4 |

Dies gibt 1301,819 als Atomgewicht; ihre Sättigungscapacität ist 7,68 oder 1/5 ihres Sauerstoffgehalts*). Die rationelle Formel ist $2 C^{5} H^{3} + 5 O$, was durch $\overset{10}{}_{6}p\ddot{M}u$ ausgedrückt werden kann. In wasserhaltigem Zustand, $= C^{10} H^{8} O^{6}$, hat sie dieselbe procentische Zusammensetzung, aber

*) Dem zu Folge ist zu erinnern, dass die im Bd. V. in den Tabellen für die brenzschleimsauren Salze, nach Labillardière's Angaben berechneten Zahlen nicht richtig sind, sondern nach Boussingault's Correction der Zusammensetzungsformel für diese Säure umgerechnet werden müssen.

ein doppelt so grosses Atomgewicht, wie die wasserfreie Brenzcitronensäure, die $C^5 H^4 O^3$ ist.

Malaguti hat Boussingaults analytische Untersuchung durch die Analyse der mit ᵇSchleimsäure erhaltenen Brenzschleimsäure bestätigt, welche letztere mit der eben beschriebenen ganz identisch ist.

Die Salze dieser Säure haben keine recht characteristischen allgemeinen Eigenschaften. In einem unten zugeschmolzenen Glasrohr mit zweifach-schwefelsaurem Kali bis zu einer Temperatur von + 130° bis 140° in einem Oelbad erhitzt, lässt sich die Säure daraus sublimirt, erhalten die aber dann nicht leicht für das, was sie ist, erkannt werden kann. Zur Erkennung benutzt man ihr Verhalten zu Salpetersäure, wobei sie z. B. mit Bernsteinsäure zu verwechseln ist, die sich jedoch an ihrem Geschmack erkennen lässt, oder mit Benzoësäure, die jedoch in Wasser viel schwerer löslich ist; oder man benutzt ihr Verhalten zu Bleioxyd. Seitdem man mehrere der Brenzsäuren in der Natur fertig gebildet angetroffen hat, ist es von Wichtigkeit, für sie bestimmte Erkennungezeichen zu haben, um nicht verleitet zu werden, die Wissenschaft mit eigenen Namen und Beschreibungen für Säuren, die schon bekannt, aber nur anderen Ursprungs sind, zu bereichern, wie es z. B. mit der Fumarsäure, der Lichensäure und Equisetsäure der Fall gewesen ist.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\,{}^{10}_{6}\,{}_{p}\dddot{M}u$, ist in Wasser so leicht löslich, dass es schwierig krystallisirt zu erhalten ist, sondern die Auflösung erstarrt bei einer gewissen Concentration zu einer körnigen Masse, die in feuchter Luft flüssig wird. In Alkohol ist es leicht löslich.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a\,{}_{p}\dddot{M}u$, verhält sich fast eben so, zerfliesst aber nicht, und ist in Alkohol schwerer löslich.

Das *Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^4 + {}_{p}\dddot{M}u$, wird beim Abdampfne sauer und krystallisirt in diesem Zustand.

Die *Salze von Baryt-*, *Strontian-* und *Kalkerde* sind in Wasser schwerlöslich, und krystallisiren aus ihrer siedendheiss gesättigten Lösung in feinen Nadeln, die in Alkohol unlöslich sind.

Die wässrigen Auflösungen von schwefelsaurer *Thonerde* und Alaun werden von der Lösung des Kalisalzes nicht gefällt.

Das *Zinksalz*, $\dot{Zn}\,{}_{p}\dddot{M}u$, durch Auflösung von Zink in der Säure bereitet, gesteht beim Abdampfen zu einer Masse.

Das *Eisenoxydulsalz*, $\dot{Fe}\,{}_{p}\dddot{M}u$, eben so bereitet, ist in Wasser leicht löslich.

Das *Eisenoxydsalz*, $\ddot{\bar{Fe}}\,{}_{p}\dddot{M}u^{3}$, wird vom Kalisalz, je nach dem Sättigungszustand der Eisenlösung, citronengelb oder dunkel braunroth gefällt.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{Mn}\,{}_{p}\dddot{M}u$, weiss.

Das *Kobalt*-und das *Nickelsalz*, das eine roth und das andere grün, $= \dot{Co}\,{}_{p}\dddot{M}u$ und $\dot{Ni}\,{}_{p}\dddot{M}u$.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{Cu}\,{}_{p}\dddot{M}$, setzt sich allmälig in kleinen blaugrünen, nachher in Wasser wenig löslichen Krystallen ab.

Das *Bleioxydsalz*, $\dot{Pb}\,{}_{p}\dddot{M}u$, ist in Wasser löslich. Beim Abdampfen der Lösung setzt sich das Salz in ölartigen Tropfen ab, die in liquider Form durchsichtig sind, beim Erkalten aber zu einer zuerst zähen, hernach harten, weissen und undurchsichtigen Masse werden, in die sich zuletzt nach dem Verdunsten des Wassers der ganze Rückstand verwandelt. Aus einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd fällt das Kalisalz ein weisses, nicht weiter untersuchtes, basisches Salz.

Das *Zinnoxydulsalz*, $\dot{Sn}\,{}_{p}\dddot{M}u$, fällt weiss nieder.

Eben so das *Quecksilberoxydulsalz*, $\dot{Hg}\,{}_{p}\dddot{M}u$.

Das *Silberoxydsalz*, $Ag\,{}_{p}\dddot{M}u$, ist in Wasser löslich, wird leicht zersetzt, und durch Einfluss des Lichts und beim Abdampfen in der Wärme braun. Der unzersetzte Antheil krystallisirt beim Erkalten in kleinen weissen Schuppen.

## Eigenthümliche Säure aus Talg durch Salpetersäure.

**Chevreul** hat gefunden, dass Talg, und besonders Talgsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure eine eigenthümliche Säure bilden. Die Talgsäure löst sich in der heissen Säure unter Entwickelung von Stickoxydgas auf. Un-

erbricht man die Operation, sobald alle Talgsäure aufgelöst ist, und verdunstet die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne, so bleibt eine dicke, gelbe, saure, mit Krystallen untermengte Masse zurück. Sie besteht aus der eigenen Säure, gemengt mit einem ölartigen, der Oelsäure ähnlichen Körper. Behandelt man die Masse mit 25 bis 30 Th. kalten Wassers, so wird die Säure aufgelöst und krystallisirt beim Abdampfen in kleinen, unregelmässigen Blättchen. Sie ist stark sauer; ihr Geschmack erinnert an gebrannten Bernstein. Beim Erhitzen schmilzt sie, macht auf Papier Fettflecken, und sublimirt sich grossentheils unzersetzt. Zur Auflösung braucht sie 20 bis 25 Th. Wassers. Mit den Basen bildet sie eigenthümliche, mehrentheils in Wasser lösliche Salze. Durch doppelte Zersetzung bildet sie in den Auflösungen der Baryt-, Blei-, Silber-, Zink- und Mangansalze Niederschläge, die bei Zusatz einer grösseren Menge von Wasser wieder verschwinden.

## Camphersäure. *Acidum camphoricum.*

Diese Säure ist von Kosegarten entdeckt, und nachher von Bucholz näher untersucht worden. Sie wird gebildet, wenn Campher in einem Destillationsgefässe mit 7 Th. Salpetersäure von 1,25 behandelt wird, und man die übergegangene Säure und den sublimirten Campher so oft wieder in die Retorte zurückbringt, als noch die im Bd. VI. pag. 652 erwähnte ölartige Verbindung von Campher und Salpetersäure auf der Flüssigkeit schwimmt, oder im Allgemeinen, so lange sich noch durch Einwirkung der Salpetersäure Stickoxydgas entwickelt. Verfährt man nicht so, so erhält man eine Verbindung von Camphersäure mit Campher, die andere Eigenschaften hat als die reine Säure, und die mit den Basen Verbindungen eingeht, ohne den Campher fahren zu lassen. Nach Liebig's Versuchen entwickelt sich bei der Bildung der Camphersäure nur Stickoxydgas, und es bildet sich keine Kohlensäure, so als ob der ganze Vorgang darin bestände, dass der Campher noch eine Quantität Sauerstoff aufnehme. Beim Erkalten der Salpetersäure krystallisirt die Säure, die durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren zu reinigen ist. Man

erhält sie meist in kleinen, blättrigen oder zuweilen nadelförmigen Krystallen; sie ist farblos, schmeckt anfangs wenig darauf sauer und zuletzt bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, aber beim gelinden Erhitzen riecht sie erst campherartig, und nachher zugleich scharf und stechend. Bei + 37°,5 raucht sie und bei + 63° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch wird; bei stärkerer Hitze sublimirt sich zuerst ein Theil Säure, dann färbt sich die geschmolzene Masse immer mehr, bläht sich auf und gibt ein wenig saures, brenzlich riechendes Wasser und brenzliches Oel und hinterlässt Kohle; aber noch bis zuletzt enthalten die Destillationsproducte Camphersäure. Nach Versuchen von Brandes lösen 100 Th. Wasser bei + 96°,12 Th. Säure auf, bei + 60° = 10,13, bei + 82°,5 = 5,29, bei + 62°,5 = 4,29, bei + 50° = 2,46, bei + 37°,5 = 1,63, bei + 25° = 1,46, bei + 12°,5 = 1,13. In Alkohol ist sie dagegen weit leichter auflöslich, wovon 100 Th. bei + 62°,5 = 121 Th. Säure auflösen, und worin noch bei gewöhnlicher Temperatur zwischen 106 und 115 Th. auflöslich sind. 100 Th. Aether von + 8°,75 Temperatur lösen 65 Theile Camphersäure auf. Auch in erhitztem Terpenthinöl ist diese Säure auflöslich, der grösste Theil krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus.

Die Camphersäure ist eine wasserhaltige Säure. Beim Erhitzen in Destillationsgefässen gibt sie, nach Laurent's Versuchen, zuerst Wasser, und was sich dann sublimirt, ist wasserfreie Säure. Die wasserfreie wurde zuerst gleichzeitig von Malaguti und Laurent dargestellt. Nach dem letzteren besitzt sie Eigenschaften, die zu zeigen scheinen, dass sie nicht völlig identisch ist mit dem sauren Körper in der wasserhaltigen Säure. Dies ist jedoch nicht etwas der Camphersäure Eigenthümliches, wir haben es bei der Schwefelsäure und der Milchsäure gesehen, welche letztere die Camphersäure nachahmt. Sie ist nämlich nur in kaltem Wasser unlöslich, wird sie aber lange mit Wasser gekocht, so löst sie sich allmälig auf und die Lösung enthält wasserhaltige Säure. Nach Malaguti gleicht dieses Verhalten eher dem Verhältniss der geglühten Phosphorsäure zu der schon lange aufgelöst gewesenen. Bei + 130° fängt sie an, sich in weissen Nadeln zu sublimiren, bei + 217° schmilzt sie

zu einem farblosen Liquidum, welches bei + 270° zu sieden beginnt und ohne Rückstand überdestillirt. Die sublimirte Säure hat 1,194 spec. Gewicht. Beim Reiben und Pulverisiren wird sie stark elektrisch. In Alkohol ist sie weniger *löslich*, als die wasserhaltige. Aus wasserfreiem Alkohol schiesst sie in langen sechsseitigen Prismen mit 2 breiteren Flächen und vierseitiger Zuspitzung an. In Aether ist sie noch leichter löslich. Sie absorbirt kein Ammoniakgas, selbst nicht beim Schmelzen. Wird sie in einem Strom von Ammoniakgas destillirt, so geht ein schwach gelbliches Liquidum über, welches zu einer durchsichtigen, in Wasser leicht, und in Alkohol noch leichter löslichen Masse erstarrt. Kochendes Kalihydrat entwickelt daraus Ammoniak. Dieser Körper ist nicht weiter untersucht.

Die Zusammensetzung der Camphersäure ist von Liebig und von Dumas untersucht worden, deren Analysen zu dem Resultat zu führen schienen, dass diese Säure in krystallisirtem Zustand wasserfrei wäre und aus 2 Atomen Campher und 5 Atomen Sauerstoff = $2\ C^5 H^8 + 5\ O$ bestände. Die Zahlenresultate waren:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 56,17 | — | 10 | — | 56,63 |
| Wasserstoff | 6,98 | — | 16 | — | 7,32 |
| Sauerstoff | 36,85 | — | 5 | — | 36,65 |

Diese Ansicht machte die Acidification des Camphers durch Salpetersäure zu einem ganz einfachen Oxydationsprocess, indem der Campher das Oxydul = $2\ C^5 H^8 + O$, von demselben Radical wäre, wovon die Camphersäure die höhere Oxydationsstufe ist. Allein dieses einfache Verhältniss ist durch die späteren Untersuchungen, welche Malaguti und Laurent, jeder für sich, angestellt haben, nicht bestätigt worden. Malaguti fand nämlich, dass die aus Wasser krystallisirte Säure, in der Zusammensetzung verglichen mit der mit Basen zu wasserfreien Salzen vereinigten, 1 Atom Wasser enthält und folgende Zusammensetzung hat:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,30 | — | 10 | — | 60,46 |
| Wasserstoff | 7,07 | — | 16 | — | 7,89 |
| Sauerstoff | 31,73 | — | 4 | — | 31,63 |



Laurent, der die wasserfreie Säure analysirte, bekam mit Malaguti's Analyse derselben völlig übereinstimmende Resultate, nämlich:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,01 | — | 10 | — | 66,37 |
| Wasserstoff | 7,88 | — | 14 | — | 7,58 |
| Sauerstoff | 26,11 | — | 3 | — | 26,05 |

Ihr Atomgewicht ist 1151,75, und ihre Sättigungscapacität 8,68 oder ⅓ ihres Sauerstoffgehalts. Ihre Zusammensetzung kann also durch $2\ C^5\ H^7 + 3\ O, = {}^{10}_{14}\ddot{C}a$, ausgedrückt werden. Hieraus ist es klar, dass bei der Verwandlung des Camphers in Säure nicht blos 2 Atome Sauerstoff hinzukommen, sondern auch 2 Atome Wasserstoff weggenommen werden, dass also die Radicale des Camphers und der Camphersäure nicht identisch sind.

Nach Laurent's Angabe sind die von der wasserfreien Säure gebildeten Salze mit denen der wasserhaltigen identisch. Malaguti dagegen fand, dass bei Sättigung der wasserfreien Säure mit einer Basis zuweilen ein anderes Salz entsteht; wird dieses aber durch eine stärkere Säure zersetzt, so krystallisirt daraus gewöhnliche wasserhaltige Camphersäure. Hiervon macht jedoch das Ammoniaksalz, wie wir sehen werden, eine Ausnahme.

Die Angaben über die camphersauren Salze sind nicht ganz übereinstimmend. Bouillon-Lagrange, der sie zuerst untersuchte, fand, dass die camphersauren Alkalien, sowie das Barytsalz, in Wasser sehr wenig löslich wären. Nach Liebig aber enthielten diese Salze die Verbindung von Camphersäure mit Campher. Die mit der reinen Säure gebildeten Salze sind von Brandes studirt worden. Die löslichen haben fast alle einen bittern, schwach aromatischen Geschmack; aus ihren Auflösungen wird die Camphersäure durch stärkere Säuren gefällt. In festem Zustande der trocknen Destillation unterworfen, werden sie zerstört; es destillirt Wasser und empyreumatisches Oel über und es bleibt Kohle zurück. In offenem Feuer verbrennen sie mit blauer, zuweilen mit röthlicher Flamme.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\,{}^{10}_{14}\ddot{C}a$, ist sehr löslich und setzt sich aus einer syrupdicken Auflösung nur schwierig in Gruppen

von feinen Krystallnadeln ab, die in der Luft feucht werden. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, wird dann wieder trocken und zuletzt bei stärkerer Hitze zerstört. Wird wasserfreie Camphersäure mit Kalihydrat gesättigt, so erhält man ein in breiten, perlmutterglänzenden Blättern krystallisirendes Salz. Die Lösung dieses Salzes fällt jedoch die Salze von Blei-, Kupfer- und Silberoxyd, wie gewöhnliches camphersaures Kali.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a\,\bar{C}a$, ist noch schwerer krystallisirt zu erhalten, bildet dann blumenkohlähnliche Auswüchse, und wird in der Luft schnell und stark feucht. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen $1\frac{1}{4}$ Th. Salz bei $+ 8^{\circ}$ auf.

Das *Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^4\,\bar{C}a$, ist leicht löslich, zerfliesslich, krystallisirt schwer in feinen Nadeln, wird beim Abdampfen sauer, weshalb man nachher wieder Ammoniak zusetzen muss, wenn es neutral sein soll. Beim Erhitzen zersetzt es sich partiell, ein anderer Theil sublimirt sich. Nach Malaguti erhält man das neutrale Salz durch Sättigung der *wasserfreien* Säure mit Ammoniak. Die Säure ist aber dann *nicht in* dieselbe Modification übergegangen, welche in der mit der wasserhaltigen Säure gebildeten Säure enthalten ist. Die Lösung des Salzes verwandelt sich unter der Evaporationsglocke zuerst in einen Syrup, und trocknet hernach zu einer weissen krystallinischen Masse ein, welche bei $+100^{\circ}$ wieder schmilzt. Es ist im Wasser löslich, schmeckt bitter und schwach säuerlich, gibt keine Niederschläge mit neutralen Salzen von Blei-, Kupfer- und Silberoxyd, und Säuren *fällen* daraus eine klebrige Masse, die nach und nach erhärtet, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Sie kommt nicht ganz mit der wasserfreien Säure überein, und Malaguti vermuthet, dass es vielleicht ein saures camphersaures Ammoniak sei. Bei der Analyse ergab es sich, dass das neutrale Salz aus $\dot{N}H^4\,{}^{10}_{14}\bar{C}a$, ohne Krystallwasser, zusammengesetzt ist. — Wird eine Lösung von wasserhaltiger Camphersäure mit Ammoniak gesättigt, so lässt sich daraus niemals ein neutrales Salz in fester Form erhalten; das herauskrystallisirende Salz bildet kleine, weisse Prismen, hat einen schwach säuerlichen Geschmack, schmilzt etwas über $+100^{\circ}$, und löst sich wieder leicht in Wasser. Es besteht aus 1 Atom

wasserhaltiger Camphersäure, verbunden mit 2 Atomen neutralem camphersauren Ammoniak, und enthält 9 Atome Krystallwasser $= \dot{H}\,\ddot{C}a + 2\,\ddot{N}H^4\,\ddot{C}a + 9\,\dot{H}$. Diese 9 Atome Wasser können in einem Strom von trockener Luft bei + 100° weggenommen werden. — Wird aber wasserhaltige Camphersäure in trockner Form mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, so erwärmt sie sich dabei, und nachdem man das überschüssige Gas durch trockene Luft bei + 100° ausgetrieben hat, erhält man ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches weder Geschmack (?) noch Geruch hat, und dessen Auflösung die oben genannten Metallsalze fällt. Diese Umstände zeigen, dass die Camphersäure ihre zwei Modificationen hat, wie wir es bei der Phosphorsäure gesehen haben, aber mit dem Unterschiede, dass diese Modificationen dieselbe Sättigungscapacität haben.

Das *Baryterdesalz*, $\dot{B}a\,\ddot{C}a$, krystallisirt in feinen Nadeln oder Blättern. Bei + 19° lösen 100 Th. Wasser 55¾ Th. Salz auf.

Das *Strontianerdesalz*, $\dot{S}r\,\ddot{C}a$, bildet feine Krystallblättchen und ist noch leichter löslich, als das vorige.

Das *Kalkerdesalz*, $\dot{C}a\,\ddot{C}a$, krystallisirt in grossen, geschobenen vierseitigen Prismen, es ist in 4 Th. kalten und in viel weniger heissen Wassers löslich. Es enthält 37,5 Proc. Krystallwasser, dessen Sauerstoff das 8fache von dem der Basis ist.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{M}g\,\ddot{C}a$, ist leicht löslich, krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen mit 2 breiteren Flächen, und zweiflächig zugespitzt, und wird in der Luft feucht. Zur Auflösung braucht es 6½ Th. Wasser und ungefähr 50 Th. wasserfreien kalten Alkohol.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{M}n\,\ddot{C}a$, ist leicht löslich und schiesst in feinen Blättchen an.

Das *Eisenoxydsalz*, $\dddot{F}e\,\ddot{C}a^3$, bildet einen voluminösen, rothbraunen Niederschlag.

Das *Nickeloxydsalz*, $\dot{N}i\,\ddot{C}a$, ist grün, schwer löslich.

Die Salze von *Zink-*, *Blei-*, *Zinn-* und *Silberoxyd*, so wie das *Quecksilberoxydulsalz* bilden weisse Niederschläge.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\,\bar{C}a$, ist ein grüner Ninderschlag, der beim langsamen Erhitzen zuerst blau, dann wieder grün, zuletzt schwarz und zersetzt wird.

Das *Uranoxydsalz*, $\ddot{U}\,\bar{C}a^3$, ist gelb, unlöslich.

Das *Platinoxydsalz*, $\dot{P}t\,\bar{C}a^2$, ist gelb, schwer löslich.

Ehe ich die Camphersäure verlasse, möchte ich die Aufmerksamkeit des Lesers auf die oben erwähnte Verbindung dieser Säure mit Campher lenken. Aus den Versuchen von Bouillon-Lagrange geht hervor, dass die von ihr gebildeten Salze von denen der reinen Camphersäure verschieden sind. Es ist wahrscheinlich, dass sie, unter Anderem, entweder eine eigenthümliche Säure vom Radical des Camphers, oder eine niedrigere Säurestufe der Camphersäure, oder endlich eine, z. B. der Benzoëschwefelsäure analoge Verbindung der Camphersäure mit Campher sein könne. Ich halte sie für einen interessanten Gegenstand einer neuen Untersuchung. Die Abweichungen zwischen den Analysen von Liebig und Dumas und der zuletzt angeführten, möchten nicht anders als durch eine Einmengung dieses Körpers zu erklären sein, wiewohl auch bei dieser Annahme der gefundene grössere Sauerstoffgehalt in der Analyse der ersteren nicht leicht zu verstehen ist. — Es ist nämlich bemerkenswerth, dass 1 Atom von ihrer Camphersäure, zu 1 Atom Campher addirt, 2 Atome eines Körpers = $C^{10}\,H^{16}\,O^3$ geben, der also nur um 2 Atome Wasserstoff von dem eben angeführten Resultat der Analyse der Camphersäure nach Malaguti und Laurent abweicht.

## Korksäure. *Acidum subericum.*

Diese Säure erhält man, wenn 1 Theil geraspelter oder fein zerschnittener Kork (oder Rinde von anderen Bäumen, leinene Lumpen oder Papier) in einer Retorte mit 6 Th. Salpetersäure von 1,26 spec. Gewicht übergossen und damit so lange digerirt wird, als sich noch Stickstoffoxydgas entwickelt, während man die übergegangene Säure immer wieder in die Retorte zurückgiesst. Die Masse schwillt auf, wird weiss und löst sich nach und nach auf, und es scheidet sich ein wachsartiges Fett in geschmolzenem Zustand auf der

Oberfläche der Flüssigkeit aus. Nach beendigter Einwirkung wird die Flüssigkeit in eine Porzellanschale ausgegossen und im Wasserbade oder bei sehr gelinder Wärme, und unter beständigem Umrühren, zur Consistenz von dünnem Honig abgedampft, wobei die überschüssige Salpetersäure grossentheils verjagt wird. Die Masse wird hierauf mit einer grossen Menge kochenden Wassers vermischt und damit eine Weile digerirt. Hierbei scheidet sich eine wachsartige, auf der Flüssigkeit schwimmende, und eine holzartige, niederfallende Substanz ab. Die erkaltete Auflösung wird filtrirt und im Wasserbade so weit abgedampft, bis sie beim Erkalten pulverförmige, weisse Korksäure abzusetzen anfängt. Zugleich bilden sich Krystalle von Oxalsäure. Die pulverförmige Säure wird in wenig kochendem Wasser aufgelöst, sogleich filtrirt und die Säure beim Erkalten sich absetzen gelassen. Nach Brandes soll man sie nun in kaustischem Ammoniak auflösen, um etwas oxalsauren Kalk abzuscheiden, und darauf durch eine andere Säure wieder niederschlagen. Vollkommen rein möchte sie wohl nur durch Sublimation erhalten werden. — Die Korksäure bildet, so wie sie aus ihrer Auflösung in Wasser erhalten wird, ein weisses, erdiges Pulver, das schwach sauer schmeckt, Lackmus röthet, sich nicht in der Luft verändert, bei + 54° schmilzt und bei + 52° zu einer krystallinischen Masse gestehet. Nach Bussy schmilzt sie est bei + 125°, wenn sie zuvor im Wasserbade getrocknet war, und gibt dann beim Schmelzen kein Wasser. Es sieht daher aus, als enthalte sie 2 Proportionen Wasser, von denen das eine die Säure bei + 52° schmelzbar macht, dabei aber weggeht, und die Säure in fester Form mit dem geringeren Wassergehalt zurücklässt. Stärker erhitzt, sublimirt sie sich mit einem dicken, stechenden Rauch, der sich zu langen Nadeln condensirt, und hinterlässt ein wenig Kohle. Nach Bussy's Angabe geräth sie über + 124° ins Sieden und destillirt in Gestalt eines Oels über, welches krystallinisch erstarrt und wasserhaltige Korksäure ist, die 10,2 Proc. oder 1 Atom gebundenes Wasser enthält. Wird die krystallisirte Säure in kochendem Wasser aufgelöst, so schlägt sie sich daraus wieder pulverförmig nieder. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, wovon sie, nach Brandes, 100 Th. bei + 9° und 86 Th. bei + 12° braucht. Dagegen wird

wird sie bei $+84^{0}$ von 5 Th., und bei völliger Siedhitze von 1,87 Th. Wassers aufgelöst. Von wasserfreiem Alkohol braucht sie bei $+10^{0} = 4{,}56$, und von kochendem nur 0,87 Th. ihres Gewichts zur Auflösung, und scheidet sich daraus wieder pulverförmig ab, so dass die ganze Masse gestoht. Von Aether braucht sie 10 Th. bei $+4^{0}$, und im Kochen 6 Theile. Kochendes Terpenthinöl löst sein gleiches Gewicht davon auf, und beim Erkalten gesteht die Auflösung, behält aber bei $+12^{0}$ nur 0,06, und bei $+5^{0}$ nur 0,05 aufgelöst. Sie lässt sich mit fetten Oelen zusammenschmelzen.

Die Korksäure ist von **Bussy** analysirt worden, dessen analytisches Resultat von **Boussingault** bestätigt worden ist. **Bussy** fand:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,90 | — | 8 | — | 61,75 |
| Wasserstoff | 7,67 | — | 12 | — | 7,98 |
| Sauerstoff | 30,43 | — | 3 | — | 30,27 |

Atomgewicht = 990,332. Sättigungscapacität = 10,14 oder ⅓ vom Sauerstoffgehalt. Ihre rationelle Zusammensetzungsformel scheint $2(C^{4}H^{6})+3O = {}^{8}_{12}\dddot{S}u$ zu sein. Es *ist bemerkenswerth*, dass die Formel der Essigsäure $2(C^{2}H^{3})+3O$ ist, woraus also folgt, dass das Radical der Korksäure dieselbe procentische Zusammensetzung, aber ein doppelt so grosses Atomgewicht, wie das der Essigsäure hat.

Als **Boussingault** Korksäure mit überschüssiger Kalkerde destillirte, wurde, ausser anderen Producten, eine Art flüchtigen Oels erhalten, auf das ich weiter unten, bei den Producten von der Destillation der Pflanzenstoffe, zurückkommen werde, und welches durch Oxydation in der Luft oder durch Salpetersäure in Korksäure verwandelt wird.

Die korksauren Salze schmecken salzig, werden von Säuren gefällt und im Glühen zerstört, wobei sich ein Theil der Säure unzerstört sublimirt.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\,{}^{8}_{12}\dddot{S}u$, schiesst schwer und undeutlich, meist blumenkohlähnlich, an, ist völlig neutral, schmilzt, ehe es in der Hitze zersetzt wird, ist in Wasser leicht auflöslich und wird in der Luft etwas feucht.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a\,\dddot{S}u$, schiesst in vierseitigen Prismen an, schmilzt vor anfangender Zersetzung, ist in gleichen

Theilen kalten Wassers auflöslich und wird in der Lu feucht.

Das *Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^4 \ddot{S}u$, schiesst in feinen, vier seitigen, zusammengewachsenen Nadeln an, ist sublimirba und in Wasser leicht auflöslich.

Das *Baryterdesalz*, $\dot{B}a\, \ddot{S}u$, ist pulverförmig, schwerlöslich schmilzt beim Erhitzen, und braucht 59 Th. kalten und 16½ Th. kochenden Wassers zur Auflösung.

Das *Strontianerdesalz*, $\dot{S}r\, \ddot{S}u$, gleicht dem vorigen, ist in 21 Th. kalten und 12,8 Th. kochenden Wassers löslich.

Das *Kalkerdesalz*, $\dot{C}a\, \ddot{S}u$, gleicht den vorhergehenden, ist in 39 Th. kalten und 9 Th. kochenden Wassers löslich.

Das *Talkerdesalz*, $\dot{M}g\, \ddot{S}u$, trocknet zu einer weissen, pulverförmigen Masse ein, die in gleichen Theilen kalten Wassers löslich ist.

Das *Thonerdesalz*, $\ddot{A}l\, \ddot{S}u^3$, krystallisirt nicht und ist auflöslich. In einer gesättigten Auflösung von Alaun bildet korksaures Ammoniak einen weissen Niederschlag.

Das *Manganoxydulsalz*, $\dot{M}n\, \ddot{S}u$, ist in Wasser löslich und gibt beim Eintrocknen eine blumenkohlähnliche Masse.

Das *Zinkoxydsalz*, $\dot{Z}n\, \ddot{S}u$, und *Eisenoxydulsalz*, $\dot{F}e\, \ddot{S}u$, sind weisse Niederschläge, und das *Eisenoxydsalz*, $\ddot{F}e\, \ddot{S}u^3$, ist ein brauner Niederschlag.

Das *Kobaltsalz*, $\dot{C}o\, \ddot{S}u$, ist roth, das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\, \ddot{S}u$, blaugrün, das *Uranoxydsalz*, $(\ddot{U}\, \ddot{S}u^3)$, hellgelb und alle drei unauflöslich. Weiss und unlöslich sind: das *Zinnoxydul-*, *Quecksilberoxydul-* und *Silberoxydsalz*.

Die Korksäure wurde 1787 von Brugnatelli entdeckt und als eigenthümliche Säure von Bouillon Lagrange bestätigt. Die ausführlichste Arbeit darüber ist von Brandes.

## Eigenthümliche Säuren, gebildet aus Salpetersäure und organischen Stoffen.

Viele Substanzen geben bei der Zersetzung mit Salpetersäure gelbe Auflösnugen, welche, nach hinreichender Concentration, Krystalle von Oxalsäure und zu gleicher Zeit

kleine Krystalle von einem eigenen, gelben, bitteren Körper absetzen. Dieser Körper röthet Lackmus, verbindet sich mit Basen und bildet damit Salze, die beim Erhitzen wie Schiesspulver abbrennen. Er wird von den meisten stickstoffhaltigen, jedoch auch von stickstofffreien Substanzen erhalten, und manche liefern gelbe Körner, wovon einige sich mit Basen zu krystallisirbaren Salzen verbinden, die aber beim Erhitzen nicht detoniren, und die also keine Salpetersäure zu enthalten scheinen. Nur wenige davon sind untersucht. — Ueber die Natur der detonirenden Säure ist man verschiedener Ansicht gewesen. Die detonirende Eigenschaft ihrer Salze liess vermuthen, dass sie Salpetersäure enthalten; aber vergebens suchte man deren Gegenwart zu beweisen und sie abzuscheiden. Als Liebig eine Auflösung der vom Indigo gebildeten bitteren Substanz mit dem durch die Salpetersäure so leicht zerstörbaren, und daher als Reagens für dieselbe anwendbaren, löslichen Indigblau vermischte, blieb dasselbe unverändert, und als er den, wie es schien, noch entscheidenderen Versuch machte, die bittere Substanz mit chlorsaurem Kali zu verbrennen, bekam er keine Salpetersäure. Dieses letztere Resultat ist indessen insofern als kein Beweis zu betrachten, als zufolge der Zusammensetzungsweise des gelben Körpers die darin enthaltene organische Substanz mit der Salpetersäure in einer viel innigeren Berührung ist, als sie mit dem chlorsauren Salz gebracht werden kann, und daher die Salpetersäure zersetzt und deren Stickstoff frei macht, ohne dass er von dem Sauerstoff des Salzes zu Säure oxydirt werden kann. Dagegen fand Wöhler, dass man Salpetersäure bekommt, wenn man die in der gelben Säure enthaltene organische Verbindung durch einen anderen oxydirenden Körper, z. B. durch Erwärmung mit einem Gemenge von Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure, zu zerstören versucht. Eben so fand er, dass man ein salpetersaures Salz bekommt, wenn man die gelbe Säure mit Ueberschuss einer Base, z. B. Kali- oder Baryterdehydrat, kochen lässt, wobei die organische Verbindung durch das Alkali zerstört wird. Nach den bis jetzt angestellten Untersuchungen ist es schwer zu sagen, ob es Salpetersäure, oder salpetrige Säure oder die Zwischenverbindung ($\ddot{\text{N}}\dddot{\text{N}}$) sei, die einen Bestandtheil der gelben Säure ausmacht, deren Farbe wohl

eine niedrigere Oxydationsstufe als die Salpetersäure anzeigen könnte, wenn nicht auch solche bittere, saure Substanzen, die keinen Stickstoff zu enthalten scheinen, ebenfalls gelb gefärbt wären.

Die beste Nomenclatur für diese Art von Säuren ist, durch den Namen sowohl ihren Gehalt an Salpetersäure oder sonst eines Stickstoffoxyds, als auch ihre Entstehung aus der organischen Substanz, oder sonst eine auffallende Eigenschaft zu bezeichnen.

### a. *Indigsalpetersäure.* Acidum nitroanilicum.

Diese Säure ist früher Indigsäure genannt worden. Um sie zu bereiten, giesst man in eine tubulirte Retorte mit Vorlage 2 Th. Salpetersäure von 1,28 spec. Gewichts und zuvor mit gleich viel Wasser verdünnt, erhitzt sie gelinde und bringt dann 1 Th. zerriebenen Guatimala-Indigo nach und nach in kleinen Antheilen hinein. Der Indigo wird mit Heftigkeit zersetzt, so dass es zuletzt nöthig werden kann, die Retorte von der Kapelle wegzunehmen. Nach völlig beendigter Einwirkung und Erkalten der Masse schwimmt eine harzige Substanz darauf, die rothgelbe Körner von Indigsalpetersäure eingeschlossen enthält. Das Harz wird abgeschieden und zur Auflösung der Indigsalpetersäure mit Wasser ausgekocht. Die Auflösung wird nach dem Erkalten vom Harze getrennt, mit der sauren Flüssigkeit in der Retorte vermischt und destillirt, bis sie einen solchen Grad von Concentration erlangt hat, dass sie beim Erkalten Krystalle absetzt. Bei dieser Destillation geht in die Vorlage ein nach Cyanwasserstoffsäure riechendes Wasser über, das etwas Salpetersäure und etwas Pikrinsalpetersäure enthält. Die concentrirte Flüssigkeit wird an einen kalten Ort zur Krystallisation hingestellt; die Krystalle bestehen aus den beiden Säuren, die man durch Auflösen in kochendem Wasser von einander trennt, indem sich beim Erkalten die Indigsalpetersäure in feinen Nadeln abscheidet. Durch Abdampfen der erkalteten Flüssigkeit erhält man noch etwas mehr davon. Buff empfiehlt den Indigo durch eine sehr verdünnte Salpetersäure, z. B. 10 bis 15 Th. Wasser auf 1 Th. rauchende Säure, zu zersetzen, und denselben nach und nach und so lange zuzufügen, als er sich noch unter Gasentwickelung auflöst. Auf diese

Weise löst sich Alles, bis auf die erdigen Theile des Indigo's, auf. Indessen scheint sich doch nicht aller Indigo in Indigsalpetersäure zu verwandeln; denn beim Abdampfen setzt die Flüssigkeit in zunehmender Menge die harzähnliche Substanz in Gestalt von rothen Tropfen ab; indessen erhält man vielleicht weniger davon, als bei dem ersten Verfahren. — Die Indigsalpetersäure setzt sich aus der, von der harzähnlichen Substanz völlig befreiten, sauren Flüssigkeit in blassgelben Nadeln ab. Diese sind nicht reine Indigsalpetersäure, sondern enthalten noch etwas Harz und Pikrinsalpetersäure, von welchen sie dadurch gereinigt wird, dass man ihre Auflösung in kochendem Wasser mit etwas frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd versetzt, bis dass die Flüssigkeit Bleioxyd aufgelöst enthält. Dabei werden Harz und Pikrinsalpetersäure, und nicht selten auch etwas Indigsalpetersäure mit dem Bleioxyd gefällt, während ein indigsalpetersaures Bleisalz in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Beim Erkalten derselben krystallisirt ein grosser Theil des Bleisalzes heraus, wovon man nach dem Concentriren der Mutterlauge noch mehr bekommt. Man löst das gereinigte Bleisalz in siedendem Wasser auf, zersetzt es noch siedend durch Schwefelsäure, und filtrirt siedendheiss. Beim Erkalten setzt sich die Säure in feinen Nadeln ab, die in feuchtem Zustand gelblich aussehen, nach dem Trocknen aber weiss erscheinen. Durch Concentration der Mutterlauge erhält man noch mehr davon. Wären sie gefärbt, so müssten sie durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Um die Säure vollkommen weiss zu erhalten, verfährt man, nach **Buff**, am besten so, dass man eine kalt gesättigte Auflösung von indigsalpetersaurem Bleioxyd durch Salpetersäure zersetzt, wobei selbst die Mutterlauge farblos bleibt.

Die Indigsalpetersäure bildet weisse Nadeln, die mit dem einen Ende zu sternförmigen Gruppen verbunden sind. Sie schmeckt schwach sauer, bitter und zusammenziehend. Bei einer sehr behutsam erhöhten Temperatur schmilzt sie und sublimirt sich in weissen Nadeln. Geschmolzene Indigsalpetersäure krystallisirt in deutlichen sechsseitigen Tafeln. Durch schneller einwirkende Hitze wird sie theilweise zerstört, und auf glühendes Eisen geworfen, raucht sie weg, mit Hinterlassung einer Kohle, die schwach detonirt oder

mit Zischen verbrennt. Bei Zersetzung der Säure durch Destillation entwickelt sich Kohlensäuregas und Stickgas, aber keine Cyanwasserstoffsäure. Zur Auflösung bedarf die Indigsalpetersäure 1000 Th. kalten Wassers, in kochendem ist sie in allen Verhältnissen auflöslich. Diese Auflösung ist farblos, röthet Lackmus, färbt Eisenoxydsalze roth, verändert die Farbe der Eisenoxydulsalze nicht, und fällt nicht die Leimauflösung. In Alkohol ist sie leicht auflöslich. Von Salpetersäure wird sie in Pikrinsalpetersäure umgewandelt. Von Chlor wird sie nicht verändert. Nach Buff löst sich die Indigsäure mit kupferrother Farbe auf, wenn Wasserstoffgas im Entstehungsmomente mit der Säure in Berührung kommt, und nach einiger Zeit schlagen sich aus der Flüssigkeit blaurothe Flocken mit einem Stich in's Violette nieder.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Buff unter Liebig's Leitung, und von Dumas untersucht worden. Diese Untersuchung ist grossen Schwierigkeiten unterworfen, und ungeachtet die analytischen Resultate einander sehr nahe kommen, lässt sich die theoretische Zusammensetzung dieser Säure noch nicht mit Sicherheit daraus folgern. Die Ursache dieses Verhaltens ist, dass sie als Säure so schwache Verwandtschaften hat, dass man keine Verbindungen auf bestimmte Verbindungsstufen damit hervorbringen, also nicht mit völliger Genauigkeit bestimmen kann, was ihr Atom wiegt. Buff analysirte z. B. ihr Kalisalz, das vor allen auf einem bestimmten Sättigungspunkt erhalten werden müsste. Das aus verschiedenen Analysen berechnete Atomgewicht variirt von 3470,1 bis 3932,6. Von der Analyse des Barytsalzes abgeleitet, fiel es nur ⅓ so gross aus, aber nicht genau ⅓ von einer dieser Zahlen, sondern davon ziemlich abweichend, nämlich 1370. Von 5 auf verschiedenen Sättigungsstufen befindlichen Bleioxyd-Verbindungen, die Buff analysirte, gibt keine einzige ein mit den übrigen ganz consequentes Resultat. Folgendes ist das Resultat der Analysen, berechnet nach einer Sättigungscapacität, die nach beiden approximativ ist.

| | Buff. | | Dumas. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,244 | — | 48,23 | — | 24 | — | 49,583 |
| Wasserstoff | 2,417 | — | 2,76 | — | 16 | — | 2,698 |
| Stickstoff | 7,225 | — | 7,73 | — | 3 | — | 7,177 |
| Sauerstoff | 41,114 | — | 41,28 | — | 15 | — | 40,542 |

Dies ist jedoch die Analyse der Säure, die wahrscheinlich 1 Atom Wasser enthält. Nach Abzug desselben bleibt für die Zusammensetzung der Säure $C^{24} H^{14} N^{3} O^{14}$, deren Atomgewicht 3587,124 ist, was zwischen Buff's beide Analysen vom Kalisalz fällt.

Weder Buff noch Dumas berechnen die Zusammensetzung der Säure auf diese Weise. Ersterer, der den Wasserstoffgehalt für zufällig hielt, gab die Formel $C^{15} N^{2} O^{10}$, und Dumas, der ½ Atom Kohlenstoff für 1 Atom rechnet, gab $C^{45} H^{15} N^{3} O^{15}$.

In späteren Angaben, in denen er aber nicht in das Einzelne eingeht, erklärt Dumas, dass die rechte Zusammensetzung dieser Säure durch $C^{14} H^{8} N^{2} O^{9}$ ausgedrückt werde. Hiernach berechnet, kommt die Zusammensetzung sehr nahe der obigen, nämlich:

| | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14 | — | 48,407 |
| Wasserstoff | 8 | — | 2,272 |
| Stickstoff | 2 | — | 8,058 |
| Sauerstoff | 9 | — | 40,963 |

Das Atomgewicht ist 2197,086, und die Sättigungscapacität 4,551, oder ⅑ vom Sauerstoffgehalt. Dumas erklärt, dass er sowohl das Silber- als das Ammoniaksalz analysirt und ihre Zusammensetzung mit diesem Atomgewicht ganz übereinstimmend gefunden habe. Man könnte sie dann als aus $C^{14} H^{8} O^{4} + \dddot{N}$ zusammengesetzt betrachten, und das organische Oxyd würde mit der Säure auf ähnliche Weise in deren Verbindungen übergehen, wie der Indigo in seiner Verbindung mit Schwefelsäure. Bei der Umwandlung des Indigo's in dieses Oxyd verliert 1 Atom Indigo, $= C^{32} H^{20} N^{4} O^{4}$, 4 Atome Kohlenstoff, 4 Atome Wasserstoff und 4 Atome Stickstoff (vermuthlich verwandelt in Ammoniak), und nimmt 4 Atome Sauerstoff auf, wobei 2 Atome von dem neuen Oxyd entstehen, die sich mit 2 At. Salpetersäure zu 2 Atomen der neuen Säure vereinigen. Es ist klar, dass, nach Dumas's Atomgewicht, die Sättigungscapacität gleich ist der Sättigungscapacität der darin enthaltenen Salpetersäure.

Die Indigsalpetersäure treibt aus den kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus. Ihre Salze schmecken weniger

bitter, als sie selbst. Beim Erhitzen geben sie eine Porti( Säure ab und verbrennen dann mit einer Art schwach( Detonation und ohne Luftentwickelung, wodurch sie sich vo den pikrinsalpetersauren unterscheiden, die nicht allmäli sondern plötzlich abbrennen oder explodiren.

Das *Kalisalz* krystallisirt in kleinen orangerothen Na deln, ohne Wassergehalt. In kaltem Alkohol ist es wenig in siedendem nach allen Verhältnissen löslich. In Wasse ist es löslicher, als die Säure, und zwar mit rothgelbe Farbe.

Die Salze von *Natron, Ammoniak, Strontian-, Kalk-* und *Talkerde* sind sehr löslich und bilden rothe oder rothgelbe Krystalle.

Das *Baryterdesalz* krystallisirt in schönen gelben Nadeln ohne Krystallwasser.

Das *neutrale Bleioxydsalz* ist wenig löslich und bildet gelbe Krystalle. In überschüssiger Säure ist es viel löslicher. Kocht man diese Auflösung mit überschüssigem kohlensauren Bleioxyd, so schlägt sich alles als *basisches Salz* nieder, welches gelb und unlöslich ist.

Das *Eisenoxydsalz* ist mit rother Farbe in Wasser löslich, und krystallisirt in dunkelrothen, fast schwarzen Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich nur langsam auf. Die gesättigte Auflösung hat eine blutrothe Farbe, wie die vom Schwefeleisencyanid, und es reicht eine sehr kleine Menge Indigsalpetersäure hin, um die Auflösung eines Eisensalzes roth zu färben.

Das *Kupferoxydsalz* ist in kaltem Wasser wenig löslich, in siedendem etwas mehr, woraus es sich beim Erkalten in grünen Flocken abscheidet.

Das *Quecksilberoxydulsalz* ist ein gelber Niederschlag, in heissem Wasser aber löslich.

Das *Silberoxydsalz* ist in heissem Wasser löslich, aber durch anhaltendes Kochen wird es zersetzt unter Reduction des Silbers. Uebrigens ist es in hellrothen Nadeln krystallisirt zu erhalten.

Die Indigsalpetersäure ist von Fourcroy und Vauquelin entdeckt worden, die sie für Benzoësäure hielten. Ihr Verhalten ist von Chevreul und nachher von Buff studirt worden, deren Angaben hier benutzt worden sind.

*b. Pikrinsalpetersäure.* Acidum nitropicricum.

Diese Säure, deren Namen von πικρος, bitter, abgeleitet ist, und die ehemals auch Welter's Bitterstoff, Indigbitter, Kohlenstickstoffsäure genannt wurde, entsteht, wie bereits oben erwähnt wurde, aus der Einwirkung der Salpetersäure auf sehr viele vegetabilische und animalische Stoffe, und verdient schon darum die Beachtung der Chemiker. Der Indigo liefert am meisten davon. Wir haben gesehen, dass diese Säure zugleich mit der Indigsalpetersäure entsteht, da aber diese durch die Salpetersäure in Pikrinsalpetersäure verwandelt wird, so verfährt man bei der Bereitung dieser letzteren auf folgende Art: 1 Th. grob zertossener Indigo, von der besten Sorte, wird bei sehr gelinder Wärme mit 8 bis 10 Theilen mittelmässig starker Salpetersäure behandelt. Er wird mit heftigem Aufbrausen und Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Sobald die Bewegung in der Flüssigkeit aufgehört hat, wird sie zum Kochen erhitzt, wobei von Zeit zu Zeit Salpetersäure zugesetzt wird, so lange dadurch von Neuem *Stickoxydgas* entwickelt wird. Sobald nun Alles zerstört *ist*, was in der Flüssigkeit durch Salpetersäure zersetzbar ist, lässt man sie erkalten, wobei die Pikrinsalpetersäure in gelben glänzenden Krystallen anschiesst. Wird diese Operation gut geleitet, so bleibt weder Harz noch sogenannte künstliche Gerbsäure in der Flüssigkeit. Die Krystalle werden mit kaltem Wasser abgewaschen und noch einmal zum Umkrystallisiren in wenigem kochenden Wasser aufgelöst.

Die saure Mutterlauge setzt beim Verdünnen mit Wasser eine bedeutende Menge eines braunen Stoffs ab, der zuerst mit kaltem Wasser gewaschen, darauf in kochendem aufgelöst, filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt wird, wodurch man noch mehr Säure erhält. Bisweilen geschieht es, dass sich beim Erkalten der Salpetersäure nichts absetzt, und dass man die Pikrinsalpetersäure nur durch Verdünnen mit Wasser erhält. Die erhaltene krystallisirte Säure ist noch nicht hinlänglich rein; man sättigt daher ihre Auflösung in kochendem Wasser mit kohlensaurem Kali und lässt das Kalisalz anschiessen, wovon beim Abdampfen der Mutterlauge noch mehr erhalten wird, und das man einigemal umkrystal-

lisiren muss. Nachdem man auf diese Art völlig reines pikrinsalpetersaures Kali erhalten hat, wird es in wenigem kochenden Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt, worauf die Pikrinsalpetersäure nach dem Erkalten anschiesst; man wäscht sie nachher mit ein wenig kaltem Wasser ab. 4 Th. Indigo geben 1 Th. Pikrinsalpetersäure. Die reine Säure schiesst in gleichseitigen triangulären Blättern oder Prismen, deren Grundform ein Octaëder mit rhombischer Basis ist, an. Die Krystalle haben eine gelbe Farbe und starken Glanz. Sie röthet Lackmuspapier und schmeckt äusserst bitter, woher ihr früherer Name Indigbitter. In der Wärme schmilzt sie und lässt sich unverändert sublimiren. Wird sie in offener Luft schnell erhitzt, so entzündet sie sich mit Flamme ohne Explosion und hinterlässt Kohle. Mit Phosphor oder mit Kalium erwärmt, explodirt sie mit grosser Heftigkeit. In kaltem Wasser ist sie schwer auflöslich, bedeutend leichter in kochendheissem, und die Auflösung hat eine tiefere Farbe als die krystallisirte Säure. In Alkohol und Aether ist sie leicht auflöslich. Chlor und Jod verändern sie nicht, selbst wenn sie im Gase von diesen geschmolzen wird. Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und durch Wasser daraus wieder unverändert gefällt. Salpetersäure, Salzsäure und Königswasser wirken nicht darauf. Die krystallisirte Säure gibt in höherer Temperatur kein Wasser. Sie soll giftig sein.

Die Analyse dieser Säure ist zuerst von Liebig und nachher von Dumas gemacht worden. Liebig, welcher gefunden zu haben glaubte, dass diese Säure keinen Wasserstoff enthalte, gab dafür die Formel $C^{15}N^{6}O^{15}$, und nannte sie Kohlenstickstoffsäure. Hiernach wäre ihr Atomgewicht 3177,676. Die Analysen, die er mit ihrem Barytsalz anstellte, gaben das Atomgewicht der Säure zu 3031,8 bis 3136,42, was also mit dem theoretischen Atomgewicht nahe übereinstimmt. Wird aber das Atomgewicht aus seiner Analyse vom Kalisalz berechnet, so wird es nur 2659,46, welches zu dem ersteren nicht in einem Verhältniss zu stehen scheint, das durch ungleiche Sättigungsgrade der Salze zu erklären wäre. Hierauf analysirte Dumas diese Säure und gab dafür folgende Zusammensetzung an:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 31,8 | — | 13 | — | 32,450 |
| Wasserstoff | 1,4 | — | 6 | — | 1,222 |
| Stickstoff | 18,5 | — | 6 | — | 17,344 |
| Sauerstoff | 48,3 | — | 15 | — | 48,984 |

Da aber darin der berechnete Kohlenstoffgehalt etwas höher ist, als der gefundene, so gab Dumas die Formel $C^{12\frac{1}{2}} H^6 N^6 O^{15}$, wobei ich erinnere, dass er, der ½ Atom Kohlenstoff für 1 At. rechnet, die Atomzahl des Kohlenstoffs durch 25, und nicht durch 12½ ausdrückte. Dies gibt ein Atomgewicht, welches dem von Liebig aus der Analyse des Barytsalzes abgeleiteten ziemlich nahe kommt.

Später indessen hat Dumas, jedoch ohne Anführung einzelner Data von angestellten Analysen, angegeben, dass er gefunden habe, diese Säure bestehe aus $C^{12} H^4 N^6 O^{13}$. Die berechnete Zusammensetzung ist nach dieser Formel folgende:

| | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 12 | — | 33,074 |
| Wasserstoff | 4 | — | 0,900 |
| Stickstoff | 6 | — | 19,151 |
| Sauerstoff | 13 | — | 46,875 |

Dies gibt 2773,323 Atomgewicht, was auch nicht viel von dem aus Liebig's Analyse vom Kalisalz hergeleiteten abweicht; auch hat Dumas, wie er angibt, dieses Atomgewicht durch die Analysen der Salze vom Kali, Ammoniak und Silberoxyd bestätigt gefunden. Es ist nicht zu leugnen, dass diese Angabe über die Zusammensetzung grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, die richtigere zu sein. Was die theoretische Constitution dieser Säure betrifft, so ist sie von der der vorhergehenden wahrscheinlich sehr verschieden. Es wurde bereits erwähnt, dass aus dem Kalisalz dieser Säure, wenn man es bei gelinder Hitze mit Kalihydrat zusammenschmilzt, salpetersaures Kali erhalten wird. Die Salpetersäure ist also darin mit einem Körper verbunden, der durch die Affinität einer stärkern Basis von der Säure abscheidbar ist. Aus Gründen, die ich bei der Weinschwefelsäure oder dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd klarer und vollständiger zu entwickeln Gelegenheit haben werde, ist es hiernach sehr wahrscheinlich, dass die Pikrinsalpetersäure 2 Atome Salpe-

tersäure enthalte, von denen das eine mit einem organischen Oxyd verbunden ist, welches in seiner Art gegen die Säure die Rolle einer Basis spielt, während sich das andere mit Basen zu Salzen vereinigt, die dann Doppelsalze von der organischen und der hinzugekommenen unorganischen Basis sind. Die krystallisirte Pikrinsalpetersäure ist dann die Verbindung, worin die unorganische Basis von 1 Atom Wasser vertreten wird, und die Formel für ihre Zusammensetzung wird $(C^{12} H^{4} N^{2} O^{3}) \ddot{\ddot{N}} + \dot{H} \ddot{\ddot{N}}$. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung der krystallisirten Säure und stellt sie zur Vergleichung neben **Dumas's** analytisches Resultat, so hat man:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 31,8 | — | 12 | — | 31,785 |
| Wasserstoff | 1,4 | — | 6 | — | 1,298 |
| Stickstoff | 18,5 | — | 6 | — | 18,404 |
| Sauerstoff | 48,3 | — | 14 | — | 48,513 |

Diese Uebereinstimmung ist so vollkommen, als sie bei irgend einem Versuche zu erwarten ist. Das Atomgewicht der krystallisirten Säure ist 2885,803.

Man könnte sagen, dass bei der Bildung dieser Säure 1 At. Indigo 8 At. Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff und 2 At. Stickstoff verliere und 3 At. Sauerstoff aufnehme, um 2 At. wasserhaltige Pikrinsalpetersäure zu bilden. Da aber diese Säure von mehreren ungleich zusammengesetzten und selbst stickstofffreien Substanzen, z. B. von dem Oxyd in der Indigsalpetersäure, gebildet wird, so ist es klar, dass ihre Bildung nicht in einer so einfachen Subtraction bestehe und dass die Bestandtheile der Salpetersäure zur Bildung des zusammengesetzten Körpers verwendet werden, der in der Säure die Function einer organischen Basis verrichtet.

Die Pikrinsalpetersäure bildet mehrentheils gelbe, krystallisirbare und glänzende Salze. Rasch erhitzt, explodiren sie in einem Augenblick, namentlich die mit einer alkalischen Erde zur Basis, mit einer Heftigkeit, die der vom knallsauren Silberoxyd nahe kommt. Nach **Liebig** detonirt das Bleisalz schon durch Stoss, und wäre daher vielleicht für Percussionsgewehre anwendbar. Das Silbersalz, so wie die beiden Quecksilbersalze brennen wie Schiesspulver, und unter starker Lichtentwickelung ab; aber die Detonation derselben ist

weit schwächer, als die der vorher genannten Salze. Diese Erscheinungen sind leicht zu erklären, da wir nun gesehen haben, dass die pikrinsalpetersauren Salze 2 Atome Salpetersäure enthalten. Diese Zusammensetzung erklärt auch, warum Basen mit schwächeren Verwandtschaften, und die ihre Säure leichter fahren lassen, nicht mit Knall abbrennen, wie es die Salze der stärkeren Basen thun; denn bei einer Temperatur, die niedriger ist, als die heftige augenblickliche Zersetzung erfordert, wird die Basis reducirt und die veränderte Säure nicht momentan zersetzt; aber z. B. bei dem Kalisalz wird die Säure unverändert zurückgehalten, bis ihre Zersetzung in einem Augenblick geschieht. Die Formel, welche die Zusammensetzung dieser Salze ausdrückt, ist complicirt; die des Kalisalzes kann als Beispiel dienen.

Das *Kalisalz*, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} + (C^{12}H^{4}N^{2}O^{3})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ krystallisirt in langen, schmalen, gelben, vierseitigen, halbdurchsichtigen, glänzenden Prismen. Zur Auflösung bedarf es bei + 16°,260 Th. Wassers, dagegen aber viel weniger kochendheissen, bei dessen Erkalten es sich in Gestalt einer gelben, aus so feinen Nadeln verwebten Masse absetzt, dass sie nur schwierig das Wasser abgibt. Wenn das Salz aus einer weniger concentrirten Auflösung anschiesst, so zeigen die Krystalle im reflectirten Lichte ein Farbenspiel von Roth und Grün. In Alkohol ist es unauflöslich. Durch stärkere Säuren wird dieses Salz zersetzt; aber auf der andern Seite kann man durch eine Auflösung von Pikrinsalpetersäure in Alkohol das Kalisalz aus einer Auflösung, z. B. von salpetersaurem Kali fällen. In einer am einen Ende verschlossenen Glasröhre erhitzt, schmilzt es zuerst und zersetzt sich dann mit einer Explosion, die das Glas in unzählige Stücke zerschmettert, welche man nachher mit Kohle überzogen findet. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. Nach Braconnot's Angabe soll sich dieses Salz gegen intermittirende Fieber wirksam gezeigt haben.

Das *Natronsalz* schiesst in feinen, hellgelben, seidenglänzenden Nadeln an, und ist bei + 15° in 20 bis 24 Th. Wasser auflöslich.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in langen, platten Nadeln, schmilzt und sublimirt sich beim gelinden Erhitzen.

Schnell erhitzt, verbrennt es ohne Explosion und hinterläs Kohle. In Wasser ist es leicht löslich.

Das *Barylerdesalz* ist leicht auflöslich, krystallisirt in du kelgelben, vierseitigen Prismen, enthält 12,5 Proc. oder 5 *A* Krystallwasser, welches bei + 100° weggeht. Es detoni wie Knallsilber.

Das *Kalkerdesalz* ist leicht auflöslich, bildet platte, vier seitige Nadeln und detonirt wie das Kalisalz.

Das *Talkerdesalz* bildet lange, feine Nadeln, ist leicl auflöslich und explodirt heftig.

Das *Bleioxydsalz* wird durch doppelte Zersetzung i Gestalt eines gelben, kaum auflöslichen Pulvers erhalten welches beim Erhitzen und durch Stoss heftig detonirt.

Das *Kupferoxydsalz* ist leicht auflöslich, zerfliesslich, krystallisirt schwierig in grünen Krystallen, detonirt nicht, sondern wird in der Hitze ohne Feuererscheinung zerstört.

Die Salze von *Eisenoxydul*, *Eisenoxyd*, *Kobaltoxyd* und *Quecksilberoxyd* sind alle in Wasser auflöslich.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, durch doppelte Zersetzung in einer kochendheissen Flüssigkeit gebildet, setzt sich beim Erkalten in kleinen, dreiseitigen, gelben Prismen ab, und braucht 1200 Th. kalten Wassers zur Auflösung.

Das *Silberoxydsalz* ist leicht auflöslich und schiesst in goldglänzenden, sternförmig zusammengewachsenen Nadeln an. Man erhält es am besten, wenn man eine kochendheisse Auflösung vom Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und abdampft. Dieses und das vorhergehende Salz explodiren nicht, sondern brennen nur mit heftigem Zischen, wie Pulver, ab.

Die Pikrinsalpetersäure ist zuerst von Hausmann im J. 1788 entdeckt worden. Sie wurde darauf von Welter bei der Behandlung von Seide mit Salpetersäure erhalten und von ihm Bitterstoff, *Amer*, genannt. Man hielt sie indessen für zwei verschiedene Arten. Chevreul untersuchte nachher die von Indigo gebildete, und zuletzt bewies Liebig, dass sie identische Stoffe sind.

*c. Haematinsalpetersäure.* Acidum nitrohaematicum.

Der Name dieser Säure ist von ἅιμα, Blut, abgeleitet, in Beziehung auf die Farbe ihrer Salze. Diese Säure wird

gebildet, wenn man Pikrinsalpetersäure innig mit schwefelsaurem Eisenoxydul und hernach mit Wasser und Barytordehydrat vermischt und damit digerirt, wobei sich das Eisenoxydul auf Kosten der Pikrinsalpetersäure in Eisenoxyd verwandelt und die neu entstehende Säure sich mit Baryterde verbindet, zu einem Salz, welches mit blutrother Farbe aufgelöst bleibt. Nachdem man durch Kohlensäuregas die überschüssige Baryterde abgeschiedon hat, fällt man die Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd, wäscht den dunkelbraunen Niederschlag gut aus, vermischt ihn mit Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas. Da die neue Säure wenig löslich ist, erhitzt man die ganze Masse, bringt sie auf ein Filtrum, wäscht das Schwefelblei mit siedendem Wasser aus, und verdunstet die Flüssigkeit bis zum Krystallisiren. Die Säure setzt sich in kleinen, braunen Krystallkörnern ab. Sie ist so gut wie geschmacklos. Beim Erhitzen schmilzt sie und zeigt eine Art von Detonation, doch ohne Feuer, und dabei entwickelt sich eine grosse Menge von Cyanammonium, indem zugleich eine glänzende Kohle zurückbleibt, die ohne Rückstand verbrennt. In Wasser löst sie sich nur in geringer Menge und mit gelber Farbe auf. Von Salpetersäure wird sie aufgelöst, ohne aber in Pikrinsalpetersäure verwandelt zu werden. Die Auflösungen ihrer Salze in Wasser haben eine dunkel blutrothe Farbe. Die trockenen Salze sind dunkelbraun, zuweilen grün metallisch glänzend. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden detoniren beim Erhitzen wie Schiesspulver. Sie haben einen bitteren Geschmack. Von andern Säuren werden sie zersetzt unter Fällung von Haematinsalpetersäure, wobei die dunkle Farbe der Auflösung in Gelb übergeht.

Das *Ammoniaksalz* ist eine braune Masse mit Zeichen von Krystallisation. Beim Erhitzen detonirt es mit Feuer und Entwickelung von vielem Cyanammonium. Ein mit aufgelöster Haematinsalpetersäure befeuchtetes Papier über eine ammoniakhaltige Flüssigkeit gehalten, röthet sich, selbst wenn die Menge des Ammoniaks nur sehr gering ist.

Das *Barytsalz* ist sehr löslich; im trockenen Zustande ist es dunkelbraun, nicht krystallinisch und zeigt zugleich ein metallisch-grünliches Ansehen.

Das *Bleisalz* ist dunkelbraun, im Wasser etwas löslic und brennt beim Erhitzen wie Pulver ab.

Diese Säure ist von Wöhler entdeckt worden, bei sei nen Versuchen, die Gegenwart der Salpetersäure in diese Art von Säuren nachzuweisen. Ihre Zusammensetzung is unbekannt. Es ist wahrscheinlich, dass auch diese Säur 2 At. Salpetersäure enthalte und dass das organische Oxy darin die Rolle einer Basis spiele, welche das eine Salpeter-säure-Atom sättigt.

### *d. Mekoninsalpetersäure.* Acidum nitromeconicum.

Diese Säure ist bereits bei dem Mekonin Bd. VII. pag. 29 beschrieben worden. In Betreff derselben ist hier nachträglich zu bemerken, dass sie ohne Zweifel 1 At. Wasser enthält, dass also ihre Zusammensetzung, wenn anders das analysirte Resultat Zutrauen verdient, durch $(C^{20}H^{16}O^{6})\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ ausgedrückt werden könnte, worin das Wasseratom bei der Sättigung der Säure von Basen ersetzt wird. Wenn 5 Atome Mekonin, bei der Behandlung mit Salpetersäure, 2 *Atome* Wasser verlieren, so entsteht 1 Atom von dem mit der Salpetersäure verbundenen Körper.

Aller Wahrscheinlichkeit nach kann diese Säure auch aus anderen Körpern gebildet werden. Folgendes mag als Grund zu dieser Vermuthung dienen. Löwig hat gefunden, dass, wenn das durch Destillation von *Spiraea ulmaria* mit Wasser erhaltene flüchtige Oel *) mit einer nicht concentrirten und nicht im Ueberschuss angewendeten Salpetersäure behandelt wird, sich Stickoxydgas entwickelt und das Oel zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt. Wird die Säure abgegossen und das Oel gelinde erhitzt, so geht alle Salpetersäure, zugleich mit einer Portion Wasser, daraus weg

*) Dieses Oel ist seit der Herausgabe des VI. Th. dieses Werkes, worin die flüchtigen Oele abgehandelt sind, von Pagenstecher entdeckt worden, konnte also dort nicht aufgeführt werden. Es hat sehr interessante Eigenschaften, und gehört zu den elektronegativen flüchtigen Oelen, die sich mit Salzbasen verbinden, und besteht, nach einer Analyse von Löwig, aus $C^{12}H^{10}O^{3} + H^{2}O$, worin das Wasseratom gegen Salzbasen ausgetauscht wird. Das Oel, so wie seine Salze, sind hellgelb. Es röthet zuerst das Lackmuspapier und bleicht es hernach.

weg, und es bleibt eine blassgelbe Substanz. In der Luft nimmt sie das Wasser wieder auf und wird tief gelb. Sie ist ohne Geruch und schmeckt anfangs fast nicht, hintennach aber scharf. Sie schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch, und ist partiell sublimirbar. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in siedendem, eben so in Alkohol und Aether. Die Lösung röthet nicht Lackmus, färbt aber die Haut und Nägel gelb. Die in der Wärme gesättigte Alkohol-Lösung setzt die Säure beim Erkalten in gelben, durchsichtigen Prismen ab. Mit den Alkalien bildet sie gelbe, in Alkohol lösliche Salze, die beim Erhitzen detoniren. Nach Löwig besteht diese Säure aus:

| | | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | — | 51,18 |
| Wasserstoff | — | 3,43 |
| Sauerstoff | — | 45,39. |

Da die Salze detoniren, so ist es klar, dass die Säure Salpetersäure enthält; dessen ungeachtet suchte Löwig keinen Stickstoff darin. Daraus folgt, dass was hier für Sauerstoff angegeben ist und eigentlich den Verlust bei der Analyse ausmacht, aus Stickstoff und Sauerstoff zusammen besteht, und die zusammen gleich sind dem Stickstoff- und Sauerstoffgehalt in der Mekoninsalpetersäure. Nimmt man nun bei dieser Gleichheit der Zusammensetzung die Aehnlichkeit der Eigenschaften in Betracht, so hat man alle Ursache, sie für Mekoninsalpetersäure zu halten. Von Löwig ist sie Spiroylsäure genannt worden.

## Bittere, mit Basen verbindbare Stoffe, wovon einige keine Salpetersäure zu enthalten scheinen.

Ohne Zweifel ist diese Klasse von Säuren sehr zahlreich, wie man aus den Angaben mehrerer Chemiker, welche bei ihren Untersuchungen viele solcher Substanzen erhielten, schliessen kann; aber sie sind nicht mit der Bestimmtheit characterisirt, wie sie für eine nähere Beschreibung erfordert wird, daher ich nur die folgenden anführen werde.

*1. Bittere Substanz von Indigbraun.* Ich habe schon früher angeführt, dass man bei Behandlung von Indigbraun einen bitteren, leicht auflöslichen, krystallisirenden Stoff er-

halte, der mit Kali ein krystallisirendes, zerfliessliches Sa
giebt, das beim Erhitzen, ohne zu detoniren, zerstört wird

*2. Bittere Substanz von Aloë.* Wenn Aloë mit Salpe
tersäure behandelt wird, so bildet sich eine Substanz, die m
Salpetersäure in Verbindung tritt, aber isolirt erhalten werde
kann. Man destillirt 8 Th. Salpetersäure mit 1 Th. Aloe
und wenn die Flüssigkeit bedeutend concentrirt geworde
ist, so verdünnt man sie so lange mit Wasser, als sich noc
etwas niederschlägt. Das Gefällte sieht wie ein rothgelbe
Harz aus; es wird mit Wasser gewaschen, wobei es zuletzt
pulverförmig wird. Dies ist der bittere Stoff von Aloë, welcher, nach Liebig, eine Verbindung von Pikrinsalpetersäure
mit einem eigenthümlichen, harzartigen Körper ist, den er
nicht näher untersucht hat. *) Das Aloëbitter ist schön gelb,
nicht krystallinisch, röthet Lackmus, schmeckt äusserst bitter
und zusammenziehend und riecht angenehm beim Erwärmen.
Bei der trockenen Destillation giebt es Stickgas, Cyanwasserstoffsäure, ölbildendes Gas, Kohlenoxydgas und Kohlensäuregas, und hinterlässt Kohle. Schnell erhitzt, gibt es einen purpurfarbenen Rauch und die Kohle verpufft gelinde.
Bei + 15° bedarf es 800 Th. Wassers zur Auflösung. Die
Auflösung ist purpurfarben. Von Alkohol braucht es ungefähr
70 Theile. Die Auflösung ist roth. Mineralsäuren lösen es
in der Wärme auf und setzen es beim Erkalten wider unverändert ab. Das *Kalisalz* ist krystallinisch, dunkelroth, schwerlöslich und verpufft wie Pulver. Mit Alkohol behandelt, wird
es zersetzt, hinterlässt Salpeter, während sich ein bitterer
Stoff auflöst, der sich zwar mit Alkali verbinden lässt, dasselbe aber nicht neutralisirt und nun keine detonirende Salze
mehr gibt. Die Auflösung dieser Substanz in Wasser, in
Verbindung mit Alkali oder nicht, fällt die Leimauflösung.
Seide färbt sich darin im Kochen schön purpurroth, ohne
nacher von Säuren oder Alkali verändert zu werden. Salpetersäure färbt sie zwar gelb, aber Wasser stellt die Pur-

*) Kocht man, nach Liebig, Aloë mit Salpetersäure von 1,430, so lange, als sich noch salpetrige Säure bildet, so erhält man, nachdem man durch etwas Wasser das noch unzersetzt gebliebene Aloëbitter niedergeschlagen hat, beim Abdampfen der Flüssigkeit viel krystallisirte Pikrinsalpetersäure.

purfarbe wieder her. Wolle nimmt darin eine vorzüglich schöne schwarze Farbe an. Baumwolle färbt sich rosenroth, was aber mit Seife ausgeht.

Die saure Flüssigkeit, woraus der bittere Stoff durch Wasser gefällt wurde, setzt grosse, gelbe, unklare, rhomboëdrische, in Wasser schwer lösliche Krystalle ab. Sie sind eine Verbindung des bitteren Stoffs mit Oxalsäure.

3. *Bittere Substanz vom Harz aus Gummigutt und Myrrhe* wird, nach Braconnot, erhalten, wenn man diese Harze in 8 Theilen Salpetersäure auflöst, zum dünnen Syrup abdampft und dann mit kaltem Wasser verdünnt, welches den bittern Stoff ungelöst lässt. Er ist gelb, pulverförmig und röthet Lackmus. Er schmilzt, riecht dabei gewürzhaft und wird dann mit Zurücklassung von Kohle zerstört. Von kochendem Wasser wird er leichter als von kaltem aufgelöst und schlägt sich beim Erkalten nieder; ist in Salpetersäure auflöslich, woraus er durch Wasser als ein weisses Coagulum gefällt wird. Von Alkohol und Alkali wird er mit rother Farbe aufgelöst. Er fällt nicht die Leimauflösung.

4. *Gerbsäurearten.* Bei Zerstörung von Pflanzenstoffen durch oxydirende Reagentien geschieht die Einwirkung gewöhnlich zuerst auf den Wasserstoff, wodurch die Menge des Kohlenstoffs in dem Uebrigen beständig zunimmt und sich, wie bei der Behandlung mit Schwefelsäure, endlich abscheiden würde, wenn er nicht durch die Salpetersäure in Verbindung mit anderen Stoffen versetzt und in das, was man künstliche Gerbsäure nennt, verwandelt würde. — Diese Substanz erhält man am reinsten, wenn man die Pflanzentheile zuerst verkohlt, und jene dann aus der Kohle bereitet. Sie entsteht übrigens nur aus sehr kohlehaltigen Stoffen, wie Steinkohle, Asphalt, Indigo, verschiedenen Harzen, enthält dann aber auch andere, durch die Zerstörung der angewandten Substanz entstandene Producte.

a) Künstliche Gerbsäure von Kohle. Man erhält dieselbe, wenn man 1 Th. leichte, fein gepulverte, von Asche gut ausgelaugte Holzkohle, oder am besten gewöhnlichen Kienruss in einer Retorte mit 12 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht behandelt, und die übergegangene Säure so oft wieder zurückgiesst, als noch Einwirkung statt findet. Die klare Auflösung ist braun. Sie wird zur Syrupsconsistenz

abgedampft und darauf mit kaltem Wasser vermischt, wobei sich eine braungelbe, pulverförmige Substanz abscheidet, die sich zu dieser Gerbsäure wie der Absatz zu der gewöhnlichen Gerbsäure zu verhalten scheint. Die filtrirte Auflösung wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft. und lässt dabei eine fast schwarze, harte, gesprungene und im Bruche glasige Materie zurück. Sie enthält bisweilen überschüssige Salpetersäure. Um dieselbe zu entfernen, schreibt Hatchett vor, die Masse wieder aufzulösen und mehrere Male von Neuem einzutrocknen. Diese Substanz hat folgende Eigenschaften: sie schmeckt zusammenziehend, ist geruchlos, röthet Lackmuspapier, ist sowohl in Wasser als in Alkohol mit brauner Farbe auflöslich, wird stark von Leimauflösung gefällt, und dieser Niederschlag ist braun, in kochendheissem Wasser unlöslich und enthält 0,36 Gerbsäure. Diese Gerbsäure enthält Stickstoff und gibt bei der Destillation salpetersaures Ammoniak, Stickstoffoxydgas, Kohlensäuregas, Wasser, und lässt 0,38 Kohle zurück. Auf glühenden Kohlen riecht sie wie gebranntes Horn. Sie verändert sich nicht, wie die natürliche, durch Einwirkung der Luft auf ihre Auflösung, und von Salpetersäure wird sie nicht zersetzt. Sie verbindet sich, gleich wie die Eichengerbsäure, mit Säuren. Schwefelsäure und Salzsäure fällen sie aus ihrer concentrirten Auflösung, und dieser Niederschlag ist in kochendheissem Wasser auflöslich. Chevreul fand, dass, wenn eine Auflösung von dieser Gerbsäure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der gut ausgewaschene Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wurde, eine Gerbsäure erhalten werde, die nach dem Abdampfen braun ist, in der Luft feucht wird, Baryt- und Bleisalze fällt, welche Niederschläge aber in Salpetersäure völlig auflöslich sind, was die Abwesenheit von Schwefelsäure anzuzeigen schien; aber dessen ungeachtet gab diese Gerbsäure bei der Destillation schweflige Säure. Sie vereinigt sich begierig mit Salzbasen; kohlensaures Kali schlägt aus einer concentrirten Auflösung derselben ein braunes Coagulum nieder, gerade wie bei Eichengerbsäure. In der Luft werden ihre Verbindungen mit Alkali braun, fangen nach und nach an unklar zu werden und bilden Absatz. Mit den Erden gibt sie schwer lösliche Verbindungen, und fällt daher die Auflösungen der neutralen Erdsalze. Sie fällt aus-

serdem die meisten Metallsalze, wie z. B. die von Blei, Zinn und Eisenoxyd, und diese Niederschläge haben verschieden braune Farbe.

Wird eine Auflösung dieser Gerbsäure durch eine von Leim genau ausgefällt, so bleibt eine gelbe Flüssigkeit übrig, die nach dem Abdampfen eine, dem Dammerde-Extract (wovon weiter unten) ähnliche Materie, nebst etwas salpetersaurem Kalk und Kali, von der Asche der Kohle, gibt.

Das nun Angeführte ist der Hauptsache nach das Resultat von Hatchett's Untersuchungen. Ich werde nun noch einige eigene Versuche über diesen Gegenstand angeben.

Salpetersäure löst nicht alle Kohle auf, wenn sie nicht in sehr grossem Ueberschuss angewendet wird, sondern lässt ein Skelett ungelöst, welches die Form der Kohle behält. Dieses Skelett besteht aus einem neu gebildeten, in der sauren Flüssigkeit schwer löslichen Körper, der sich zwischen den Fingern zu einem feinen schwarzen Pulver zerreiben lässt. Es scheint, dies dieselbe Substanz zu sein, die sich bei Hatchett's Versuchen beim Einkochen der sauren Flüssigkeit niederschlug. Die durch Einwirkung der Salpetersäure gebildete Flüssigkeit enthält Gerbsäure, welche nach Abdampfung der Flüssigkeit, mit der eben erwähnten Vorsicht, zurückbleibt.

Diese Gerbsäure wird nicht von Säuren verändert, wird aber von Alkali zersetzt, und kann nicht durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure von Neuem hervorgebracht werden. Durch die Verbindung mit dem Alkali entstehen daraus zwei Säuren, und eine indifferente, in Wasser lösliche, gelbe Substanz. Diese Säuren enthalten in ihrer Zusammensetzung Stickstoff, und werden in der Natur bei der freiwilligen Zerstörung stickstoffhaltiger organischer Körper gebildet. Sie haben die Namen Quellsäure und Quellsatzsäure erhalten, aus dem Grunde, weil sie zuerst in dem Wasser einer Quelle entdeckt wurden, welches davon gelb gefärbt war. Bei dem Artikel von der Verwesung werde ich sie näher beschreiben. — Die gelbe Substanz wird erhalten, wenn die Gerbsäure durch Ammoniak neutralisirt, und darauf die Quellsäuren mit essigsaurem Kupferoxyd ausgefällt worden, indem man die Flüssigkeit gelinde erwärmt, um eine vollständigere Ausfällung zu bewirken. Darauf fällt man das überflüssig zuge-

setzte Kupfer aus der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff, filtrirt diese, sobald sich durch gelinde Digestion das Schwefelkupfer abgesetzt hat, und verdunstet darauf im Wasserbade zur Trockne. Es bleibt dann eine extractförmige, schön gelbe Substanz zurück, die ein wenig essigsaures, aber kein salpetersaures Ammoniak enthält. Sie ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die Auflösung in ersterem wird nicht durch essigsaures Bleioxyd gefällt.

Das nach Einwirkung der Salpetersäure zurückbleibende kohlige Skelett ist in Wasser sehr schwer löslich, aber in Alkohol löst es sich, besonders mit Hülfe von Wärme, viel besser und ohne Rückstand, und bleibt nach Verdunstung des Alkohols als eine zersprungene braune Masse zurück. Sie röthet Lackmus, und löst sich vollständig in Ammoniak, so wie in kohlensaurem und essigsaurem Alkali auf. Diese Auflösungen sind braun, und lassen nach dem Abdampfen im Wasserbade braune, extractähnliche, in Alkohol unlösliche Verbindungen mit den Alkalien zurück. Diese enthalten, ausser der oben erwähnten gelben Substanz, Quellsäure und noch eine andere stickstoffhaltige Säure, die in ihren Eigenschaften der Quellsatzsäure vollkommen gleicht, davon aber im Atomgewicht und in der Sättigungscapacität abweicht. Diese Verhältnisse sind besonders aus dem Grunde merkwürdig, in so fern sie zeigen, wie aus zwei rein unorganischen Körpern, Kohle und Salpetersäure, ternäre und quaternäre Oxyde entstehen, von gleichartiger Zusammensetzung mit den in der organischen Natur hervorgebrachten Körpern.

b) Künstliche Gerbsäure von Indigo. Wird bei Bereitung der Indigsalpetersäure der Indigo mit einer geringeren Menge Salpetersäure behandelt, so enthält die saure Flüssigkeit, aus welcher die Indigsalpetersäure krystallisirt ist, Gerbsäure, welche sich, beim weiteren Abdampfen der Flüssigkeit, in Gestalt dunkelrothgelber Oeltropfen auf der Oberfläche abscheidet. Sie sind bei + 15° flüssig, verdicken sich aber nachher in der Luft. Diese Substanz ist eine Verbindung von Gerbsäure mit Harz, Salpetersäure, Indig- und Pikrin-Salpetersäure. Sie schmeckt sauer und zusammenziehend, färbt thierische Stoffe gelb und ist in Wasser und Alkokol leicht auflöslich. Wird sie in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Bleioxyd gekocht, so schlägt sich mit dem Bleioxyd das Harz

und eine kleine Menge der beiden bitteren Säuren nieder. Aus der Auflösung erhält man, durch Ausfällung des Bleioxyds mit Schwefelsäure, die Gerbsäure, die nach dem Abdampfen als ein Extract zurückbleibt. Beim Abdampfen zeigen sich bisweilen ölartige Tropfen von der noch unzersetzten Verbindung, die man wegnimmt. Durch Vereinigung mit *Kali* lässt sich aus dieser Gerbsäure etwas pikrinsalpetersaures Kali abscheiden. Das Ganze wird dabei vom Kali coagulirt, worauf man das Coagulum abtropfen lässt und in Wasser auflöst, welches das pikrinsalpetersaure Kali ungelöst lässt.

Aehnliche Gerbsäurearten entstehen, nach Hatchett, durch wiederholtes Behandeln von Colophon, Gummilack, Benzoë, Perubalsam, Drachenblut u. a. Harzen, mit Salpetersäure, und sie sind gewiss nur durch verschiedene eingemengte, durch Einwirkung der Säure entstandene Nebenproducte von einander verschieden.

Chevreul glaubt, dass diese gerbenden Säuren aus Kohle oder einer sehr kohlehaltigen Materie und Salpetersäure, von *denen keine* für sich die Leimauflösung fällt, zusammengesetzt *seien*. Bis jetzt berechtigen uns die Versuche gewiss noch zu keinem entscheidenden Schluss, da solche Bestandtheile nicht daraus abgeschieden oder die Gerbsäure aus solchen, ohne die zerstörende Mitwirkung der Salpetersäure, zusammengesetzt werden konnte.

Die künstliche Gerbsäure wurde 1805 von Hatchett entdeckt. Er stellte sie in 3 Modificationen dar: 1) die durch Salpetersäure mit Holz- oder Steinkohle gebildete, 2) die von Indigo oder einem anderen harzartigen Stoff mit Salpetersäure, die eigentlich nichts Anderes, als eine Verbindung der ersteren mit anderen Stoffen ist, und 3) die durch Schwefelsäure erhaltene (pag. 23), die sich characteristisch von der eben beschriebenen Modification dadurch unterscheidet, dass sie keinen Stickstoff enthält. Diese Substanzen sind nachher von Chevreul näher untersucht worden.

c) Harz. Ich erwähnte schon oben, dass bei der Bereitung von Indigsalpetersäure aus Indigo ein Harz ungelöst zurückbleibe. Dieses Harz ist aus den Bestandtheilen des Indigo's neu gebildet. Es wird gut mit Wasser ausgekocht, in Alkohol aufgelöst, der oxalsauren Kalk abscheidet, davon



abfiltrirt, die Auflösung mit Wasser vermischt und der Alkohol abdestillirt. Das Harz sammelt sich dann als eine braune Masse auf dem Wasser. Es schmeckt schwach bitter, enthält Stickstoff und gibt bei der Destillation, unter anderen, Cyanammonium. Durch weitere Einwirkung von Salpetersäure wird es in Pikrinsalpetersäure und Gerbsäure umgewandelt. Das Harz färbt das damit gekochte Wasser gelb, und diese Flüssigkeit fällt nicht die Leimauflösung, und färbt die Eisenoxydsalze nicht roth. Von Alkali wird das Harz leicht aufgelöst.

Nach einer späteren Untersuchung von Buff erhält man dieses Harz am besten durch Zersetzung von Indigo mit drei- bis vierfach verdünnter Salpetersäure. Es wird so lange mit Wasser ausgekocht, bis es seine harzige Beschaffenheit verloren hat, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, filtrirt, durch eine Säure wieder niedergeschlagen, und zuletzt noch abwechselnd mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Aus 10 Th. bestem Indigo erhielt er mit 15—20 Th. Salpetersäure 1 Th. Harz und 2 Th. Indigsalpetersäure. Dieses Harz ist, nach Buff, eine dunkelbraune, zerreibliche Substanz, ist geschmacklos, in Wasser und Alkohol unauflöslich, und in kohlensauren und kaustischen Alkalien leicht und mit rothbrauner Farbe auflöslich. Beim Erhitzen verbrennt es mit dem Geruche nach verbrannten Haaren und gibt eine stark aufgeschwollene Kohle. Von Salpetersäure wird es in Gerbsäure verwandelt. Von Chlor wird es nicht verändert. Mit Bleioxyd verbindet es sich zu einem dunkelbraunen unauflöslichen Körper, wenn man die Auflösung des Harzes in Ammoniak mit Bleizucker vermischt. Diese Verbindung enthält 46,65 Proc. Bleioxyd. Bei der Verbrennung dieses harzartigen Körpers mit Kupferoxyd erhielt Buff 1 Vol. Stickgas und 11 Vol. Kohlensäuregas, und nach dieser Analyse fand er ihn zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 56,281, Stickstoff 13,208, Wasserstoff 2,101 und Sauerstoff 28,410.

Ausserdem erhält man, durch Einwirkung der Salpetersäure, ähnliche harzartige Stoffe bei vielen Gelegenheiten, z. B. von flüchtigen Oelen, von Harzen der Gummiharze, von verschiedenen Extracten.

*5. Eigene Substanz aus der Holzfaser der Eichenrinde mit Salpetersäure.* Wird der nach Ausziehung der

Eichenrinde mit Wasser, Aether, Alkohol, Salzsäure und Kali zurückbleibende unlösliche Theil mit starker Salpetersäure behandelt, so wird diese zersetzt, und es sondert sich, nach Trommsdorff's Angabe, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine gelbe, wachsartige Substanz ab, die sich abscheiden lässt. Wird ein guter Theil der Säure abgeraucht, und die Flüssigkeit dann mit Wasser verdünnt und gekocht, so scheidet sich noch mehr von derselben Substanz ab. Die Rindenmasse ist nun in ein gelbes Pulver verwandelt, welches mit kochendem Wasser gut ausgewaschen, und nach dem Trocknen mit Alkohol oder noch besser mit Ammoniak behandelt wird, welches noch eine Einmengung von der wachsartigen Substanz auflöst. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist der Rückstand sehr voluminös und leichter als Kork. Dieser Körper ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; aber von einer etwas concentrirten Lösung von Kalihydrat wird er fast ohne Rückstand aufgelöst. Die Auflösung ist braun und enthält eine veränderte Substanz, die nach der Fällung mit Säuren ganz der Huminsäure gleicht. *Sowohl jenes* Wachs, als die gelbe leichte Substanz sind von Trommsdorff entdeckt, aber bis jetzt noch nicht weiter untersucht worden.

6. *Talg- und wachsartige Stoffe.* Wenn Kork mit Salpetersäure behandelt wird, so scheidet sich, wie ich schon oben erwähnte, bei Behandlung der inspissirten Säure mit kochendheissem Wasser, eine fette Substanz ab, die dem Wachs gleicht. Sie hat wenig Geschmack, ist in Wasser unlöslich, wird aber von kochendem Alkohol aufgenommen, woraus sie sich beim Erkalten farblos und mit den gewöhnlichen äusseren Eigenschaften des Wachses, mit gleicher Schmelzbarkeit, gleichem Geruch auf glühenden Kohlen u. s. w., absetzt. Aus der erkalteten und filtrirten Auflösung schlägt darauf Wasser ein strohgelbes Harz nieder, welches auf Lackmus sauer reagirt und in der Luft einen Stich in's Rothe bekommt. Bei der Destillation desselben geht ein festes Fett und eine saure Flüssigkeit über, die Bleizucker fällt.

Werden Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss mit Salpetersäure behandelt, so wird aus ihnen, gleich wie von Fleisch und Eiweiss, ein gelbes, talgartiges, auf der Flüssigkeit

schwimmendes Fett gebildet. Es ist noch nicht näher untersucht worden.

7. *Eigene Substanz aus der Pflanzenfaser des Kümmelsamens und Salpetersäure.* Wenn die Masse, die nach Auslaugung des Kümmels mit Wasser, Alkohol, Aether, Salzsäure und Kalihydrat zurückbleibt, mit Salpetersäure von 1,24 spec. Gew. behandelt wird, so quillt sie darin zu einem gelben Brei auf, unter Entwickelung von Stickoxydgas. Wird dieser dann mit Wasser verdünnt, nach 24 Stunden abfiltrirt, die Masse ausgewaschen, ausgepresst und getrocknet, so bekommt man eine Masse, die in Farbe und Consistenz gelbem Wachs gleicht. Sie hat einen eigenen Geruch, lässt sich nicht schmelzen, aber anzünden und verbrennt dann mit Flamme. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Von Kalihydrat wird sie zu einer dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die durch Verdünnung gelb wird. Säuren fällen daraus ein gelbes Pulver, das sich jedoch erst nach langer Ruhe absetzt. Die saure, mit Salpetersäure gebildete Flüssigkeit enthält Oxalsäure und eine gelbe, bittere Substanz. Diese Angaben sind von Trommsdorff d. ä.

### C. Wirkung der Salzbasen.

Dass die Alkalien, gleich den Säuren, auf viele Pflanzenstoffe einen katalytischen Einfluss ausüben, ist zwar wahrscheinlich, ist aber weniger bekannt oder untersucht. Malaguti hat gezeigt, dass Zucker, Gummi, Stärke u. a. von Alkali auf dieselbe Weise wie von Säuren in Huminsäure und Wasser, und bei Luftzutritt auch in Ameisensäure, verwandelt werden. Nach Peligot's Angaben verbindet sich Traubenzucker mit Barythydrat unter Wärme-Entwickelung und Aufschwellen der Masse; nach wenigen Augenblicken ist die Verbindung vor sich gegangen. Aber sie enthält keinen Traubenzucker mehr, sondern eine sehr starke Säure, verbunden mit Baryterde zu einem in Wasser löslichen Salz, und eine nicht flüchtige, neutrale Substanz, welche aus Silber- und Quecksilber-Salzen reducirtes Metall fällt. Die gebildete Säure, die gewöhnlich mit etwas Huminsäure gemengt ist, kann aus der Lösung des Salzes mit basischessigsaurem Bleioxyd gefällt werden, wobei zuerst huminsaures Bleioxyd niederfällt, das man abscheidet. Aus dem

nachher kommenden farblosen Niederschlag lässt sich die Säure auf gewöhnliche Weise abscheiden. Ob sie eine neue oder eine bereits bekannte Säure sei, hat Peligot nicht angegeben. Diese Veränderung findet auch mit dem aus Stärke bereiteten Traubenzucker statt, und geht eben so gut vor sich, wenn die Zuckerlösung mit Kali- oder Kalk-Hydrat behandelt wird. Aber Rohrzucker erleidet sie nicht; dieser verbindet sich unverändert mit den Basen. — Im Vorhergehenden habe ich bereits die Zersetzung des künstlichen Gerbstoffs durch Alkalien in Quellsäure, Quellsatzsäure und eine bittere Substanz angegeben; eine Zersetzung, die wahrscheinlich einen ähnlichen Grund hat.

Uebrigens äussern die Alkalien, besonders die kaustischen, so wie die kaustischen Erden, auf sehr viele Pflanzenstoffe eine zersetzende Wirkung, die sich indessen oft nur beim gleichzeitigen Zutritt der Luft äussert. Chevreul hat auf diesen Punkt aufmerksam gemacht. Ich erwähnte schon früher seiner Versuche über das Verhalten vom Hämatin. Die Galläpfelsäure und alle extractartige Körper werden von den Alkalien auf analoge Weise zerstört. Chevreul hat gezeigt, dass wenn Galläpfelsäure, durch Einwirkung des Alkali's und der Luft, zuerst grün und darauf braun wird, diese Farben von ungleichen, in verschiedenen Zeitpunkten gebildeten Stoffen herrühren, die einzeln für sich erhalten werden können. Hat bei einem gewissen Gehalt an Alkali die Aufsaugung von Sauerstoff aufgehört, so beginnt sie bei frischem Zusatz von Alkali von Neuem. — Diese Veränderungen sind bis jetzt noch zu wenig studirt worden, und werden ganz interessante Gegenstände zukünftiger Untersuchungen ausmachen.

Vauquelin hatte beobachtet, dass sich beim Zusammenschmelzen von Pectinsäure mit sehr concentrirtem Kalihydrat bei gelinder Hitze oxalsaures Kali bildete. Gay-Lussac, der diese Thatsache weiter verfolgte, fand dass dieses Salz ein allgemeines Product der Einwirkung von geschmolzenem Kalihydrat auf vegetabilische Stoffe ist. Schmilzt man z. B. 1 Th. trockene Sägespähne von Holz, oder Papierschnitzel, leinene Lumpen und dergl. mit 5 Th. festem Kalihydrat und sehr wenig Wasser zusammen, so löst sich die vegetabilische Faser auf und verwandelt sich zuerst in

Moder; dann, bei einer Temperatur von 200° bis 225°, bläht sich die Masse auf und es entwickelt sich Wasserstoffgas, ohne dass in der Masse in der Regel eine Verkohlung stattfindet, und nun enthält sie kohlensaures und oxalsaures Kali. Letzteres Salz ist in solcher Menge vorhanden, dass es sich lohnen könnte, die Säure auf diese Weise zu bereiten. Zuweilen bildet sich zugleich Essigsäure und Cyan, und die stickstoffhaltigen Substanzen entwickeln dabei Ammoniak. Zucker, Gummi, Stärke und Weinsäure geben oxalsaures Kali, ohne schwarz zu werden und ohne Wasserstoffgas zu entwickeln. Citronensäure, Schleimsäure, Seide, Wolle, Harnsäure geben alle bei derselben Behandlung Oxalsäure. Mit Bernsteinsäure, Benzoësäure, Essigsäure, Rüböl und Indigo erhielt sie Gay-Lussac nicht. Kaustisches Natron wirkt wie Kali; die beiden kohlensauren Alkalien aber wirken nicht so.

Winkler hat die Producte von der Einwirkung des Kalihydrats auf einige stickstoffhaltige Pflanzenstoffe, namentlich auf das Pollenin von Lycopodium, auf Strychnin und Morphin, untersucht. Erhitzt man eine dieser Substanzen mit 2 Th. Kalihydrat und sehr wenig Wasser bis zum Eintrocknen und anfangenden Schmelzen, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine gelblich braune Masse, die sich mit braunrother Farbe in Wasser löst. Diese Auflösung hat einen widrigen Geruch, der an den von Hyoscyamus-Extract erinnert. Sie enthält eine Verbindung von Kali mit einem eigenen, elektronegativen Körper, der durch andere Säuren gefällt wird. Er bildet, auf diese Weise abgeschieden, gelbbraune Flocken, ist nach dem Trocknen grau und sieht wie ein Fett aus. Er hat einen unangenehmen Geruch und schmilzt wie Fett. Er ist in Wasser unlöslich, sehr löslich aber in Aether und in Alkohol, die ihn nach dem Verdunsten als ein dunkelgelbes Oel zurücklassen. Er verbindet sich mit den Salzbasen. Das Kalisalz ist dunkel braunroth, nicht krystallisirbar, in Wasser sehr löslich, in Alkohol unlöslich. Es enthält 56,8 Proc. Kali. Seine Auflösung bewirkt in den Eisen-, Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Silber-Salzen dunkelbraune Niederschläge. Der Bleiniederschlag enthält 82,895 Bleioxyd. — Das Piperin gibt einen analogen Körper, Chinin dagegen ganz andere Pro-

ducte, die je nach der Temperatur, bei welcher die Einwirkung statt fand, verschieden sind.

### D. Wirkung der Salze.

Viele Salze verhindern durch ihre Gegenwart die Zerstörung organischer Stoffe; hier ist daher nur von solchen die Rede, welche durch Oxydation auf Pflanzenstoffe wirken; zu diesen gehören die Salze der edlen Metalle, aus denen öfters das Metall reducirt wird, während zugleich die freiwerdende Säure ihre Wirkung auf den Pflanzenstoff ausübt. Die Auflösungen vieler Pflanzenstoffe reduciren, mit Quecksilberchlorid vermischt, dasselbe allmälig zu niederfallendem Chlorür. Silber- und Goldsalze werden, zumal unter Mitwirkung des Lichtes, von vielen Pflanzenstoffen reducirt, wobei sich das Metall regulinisch absoheidet. Wiewohl es auch für den Arzt sehr oft von Wichtigkeit ist, diese Veränderungen zu kennen, um nicht Gemische zu verschreiben, welche die Wirksamkeit der Mittel zerstören, so sind sie bis jetzt doch noch so wenig studirt, dass man darüber noch zu keinen allgemeinen Resultaten gelangt ist. Man hat sich damit begnügt, die Reduction zu beobachten, ohne die Natur der dadurch gebildeten Producte näher zu bestimmen.

---

## Zerstörung der Pflanzenstoffe durch Gährung.

Werden Pflanzenstoffe, mit Beibehaltung ihres natürlichen Wassergehalts, dem Einflusse der Luft ausgesetzt, oder wird auch blos ihre Austrocknung verhindert, so fangen sie allmälig an, zersetzt zu werden, und diese, wie man sie nennen kann, freiwillige Zerstörung hat man Gährung genannt. Die Pflanzenstoffe durchlaufen dabei mehrere bestimmte Perioden; bei den zuckerhaltigen bildet sich zuerst Alkohol und Kohlensäure, und dieses Stadium wird Weingährung genannt; darauf werden sie sauer, indem sich Essigsäure und in einigen Fällen Milchsäure in ihnen bildet, und dies nennt man Essiggährung; und zuletzt werden fast alle Pflanzenstoffe langsam in Moder oder Humus verwandelt,

was man die faulige Gährung oder Fäulniss nennt. Nur sehr wenige Pflanzenstoffe durchlaufen alle drei Perioden; mehrere fangen mit der zweiten an, und die meisten haben nur die letzte oder die Fäulniss.

### 1. Weingährung.

Diese Art von Gährung, welche wegen der Anwendbarkeit ihres Products, des Alkohols, allgemein mit Hülfe der Kunst eingeleitet wird, findet nur bei zuckerhaltigen Pflanzensäften oder bei stärkehaltigen Pflanzenstoffen, in denen der Zucker, durch Einwirkung von Diastas, auf Kosten der Stärke gebildet wurde, statt. Alle Pflanzensäfte, welche Rohrzucker, Traubenzucker oder Schwammzucker enthalten, fangen wenige Stunden nach ihrer Auspressung zu gähren an, wie ich schon bei der Zuckergewinnung bemerkt habe; so lange sie aber noch in der Pflanze eingeschlossen enthalten sind, erhalten sie sich unverändert. Man kann z. B. abgepflückte reife Trauben in die Luft zum Trocknen aufhängen, wobei das Wasser aus dem darin eingeschlossenen Saft abdunstet, so dass die Beeren zusammenschrumpfen (auf welche Weise die Rosinen gemacht werden), ohne dass der Traubensaft sich zu zersetzen anfängt. Die Ursache hiervon liegt in der Ausschliessung des unmittelbaren Zutrittes der Luft. Gay-Lussac hat nämlich gezeigt, dass wenn Trauben in einer, von Sauerstoffgas gänzlich freien Atmosphäre ausgepresst worden sind, der Saft nicht eher zu gähren anfängt, als bis man der Luft Sauerstoffgas beimengt. Er zerquetschte und presste die Weintrauben in einer Glasglocke voll Wasserstoffgas über Quecksilber aus, und fand, dass sich der Saft einen Monat lang unverändert erhielt, dass aber der Saft von derselben Traubensorte, in der Luft ausgepresst und in eine andere Glocke neben die erstere gestellt, wie gewöhnlich zu gähren anfing. Als in die sauerstoffgasfreie Luft eine kleine Menge atmosphärischer Luft eingelassen wurde, so fing der darin aufbewahrte Traubensaft ebenfalls zu gähren an. Die Sauerstoffmenge, welche hierbei verbraucht wird, um den Gährungsprozess einzuleiten, ist sehr geringe, und hat letzterer einmal angefangen, so ist zu seinem Fortfahren die Gegenwart des Sauerstoffs gleichgültig; weshalb auch Saft, der

in der Luft ausgepresst wurde, darauf aber in luftfreie Gefässe eingeschlossen wird, dessen ungeachtet in Gährung geräth *).

Reiner Zucker, in Wasser aufgelöst, geräth nicht in Gährung, und diese hängt also von der Einmengung von Stoffen ab, die bei der Zuckerbereitung abgeschieden werden. Zur Gährung wird unbedingt erfordert, dass ein anderer Körper auf den Zucker im Safte wirkt. Dieser Körper ist der Pflanzenleim (Kleber); derselbe kann aber mehr oder weniger gut von anderen stickstoffhaltigen Materien, sowohl vegetabilischen als animalischen Ursprungs, wie z. B. Fleisch, Käse, Leim u. a., ersetzt werden, von denen jedoch kein einziger die Gährung so vollständig hervorruft, wie der die süssen Pflanzensäfte begleitende Pflanzenleim. Indessen ist es nothwendig, dass der Pflanzenleim, ehe er zu wirken beginnt, eine Veränderung erleide, und es ist sehr wahrscheinlich, dass gerade wegen dieser Veränderung der Zutritt des Sauerstoffs zu dem zuckerhaltigen Pflanzensaft erfordert werde **). Man nimmt, als Resultat von den über die Gährung angestellten Versuchen, ziemlich einstimmig an, dass der Pflanzenleim, so lange er im Safte aufgelöst ist, nicht die Gährung befördere, sondern dass erst durch Einwirkung des Sauerstoffs eine Portion davon niedergeschlagen werde, indem der Anfang der Gährung von Trübung der

*) Gay-Lussac hat diesen Gegenstand sehr ausführlich durch Versuche entwickelt. Er füllte einen in der Luft ausgepressten Traubensaft in eine Flasche, verkorkte sie luftdicht und setzte sie einige Minuten lang einer höheren, + 100° nahe kommenden Temperatur aus. Dabei wird der Sauerstoff aus der Luft auf eine andere Art, als bei der Hefenbildung, absorbirt, und die Flüssigkeit erhielt sich, ohne zu gähren. Hierauf goss er sie so aus, dass sie wieder von der Luft getroffen wurde, und nun kam sie in Gährung. Andere ähnliche, der Gährung fähige, Flüssigkeiten konnten, wenn sie einmal des Tags bis zu + 100° erwärmt wurden, Monate lang vor der Gährung geschützt werden, weil die Wärme den bei gewöhnlicher Temperatur statt findenden specifischen Einfluss der Luft, der die Gährung veranlasst, vernichtet.

**) Fabbroni suchte den Umstand, dass der Saft nicht in der Traube zur Gährung kommt, dadurch zu erklären, dass er annahm, der Zucker und der Gährung erregende Stoff lägen in getrennten Behältern, welche Annahme jedoch ganz ungegründet zu sein scheint.



Flüssigkeit begleitet ist, und dass hernach im Verlaufe der Gährung die ganze Menge davon in den zur Beförderung der Gährung nothwendigen Zustand versetzt werde; denn nach beendigter Gährung enthält die Flüssigkeit einen unlöslichen Niederschlag, welcher das Vermögen besitzt, Auflösungen von Zucker in Gährung zu versetzen, und der *Hefe* oder *Ferment* genannt wird.

Nach Döbereiner bringt das Kohlensäuregas, ohne Einmengung von freiem Sauerstoffgas, wenn die Flüssigkeit damit gesättigt wird, dieselbe Wirkung auf das Eintreten der Gährung, wie das Sauerstoffgas, hervor, woraus dann folgen würde, dass die Einwirkung der Luft auf den Pflanzensaft zuerst Kohlensäure, und diese hierauf die zur anfangenden Gährung nothwendigen Veränderungen hervorbringe. Aber Döbereiners Versuch bedarf noch der Bestätigung hinsichtlich der absoluten Abwesenheit des Sauerstoffgases in dem angewendeten Kohlensäuregas. Es war übrigens lange vor Döbereiner, durch die Versuche von Henry, bekannt, dass die Malzinfusion oder Würze, wenn sie mit Kohlensäuregas gesättigt wird, in vollständige Gährung geräth und Hefe hervorbringt.

Die Weingährung ist übrigens hinsichtlich ihres innern Verlaufs noch unvollständig ausgemittelt. In den vorhergehenden Auflagen dieses Werkes habe ich die Vermuthung geäussert, dass vielleicht die Wirkung der Hefe bei der Umwandlung des Zuckers in Alkohol von derselben Natur sei, wie die des Platins auf das Wasserstoffsuperoxyd, und dass hierin die Ursache zu suchen sei, warum alle Versuche, die zur Ausmittelung des Verlaufes seiner Einwirkung auf den Zucker angestellt wurden, bis jetzt fehlgeschlagen sind. Spätere Versuche haben uns mit dieser Kraft, die wir katalytische Kraft genannt haben, näher bekannt gemacht, und haben gezeigt, dass ihre Wirkungen viel allgemeiner sind, als man noch vor wenigen Jahren vermuthen durfte; daher wir jetzt, mit weit grösserer Wahrscheinlichkeit in keinen Irrthum zu verfallen, annehmen können, dass der Gährungsprozess eine Wirkung der katalytischen Kraft des Ferments auf den Zucker sei.

Allein damit die Weingährung stattfinde, wird, ausser der Gegenwart von Zucker und der Gährung erregenden Materie

Materie oder, wie sie allgemein genannt wird, des Ferments, erfordert: *a*) dass der Zucker in einer gewissen Menge Wasser aufgelöst ist; bei zu wenig Wasser, d. h. bei einer zu concentrirten Zuckerauflösung, tritt entweder keine Gährung ein, oder sie hört auf, noch ehe aller Zucker zerstört ist; und *b*) ein gewisser Wärmegrad, welcher nicht unter + 10° und nicht gern über + 30° gehen darf, und der bei + 22° bis 26° zum Eintreten und Fortfahren der Gährung am dienlichsten zu sein scheint. Je grösser die gährende Masse ist, um so besser und vollständiger geht die Gährung vor sich, was davon herrühren kann, dass dann die Masse besser die zur Gährung nothwendige höhere Temperatur behält. Welchen Einfluss hierbei die Form der Gefässe ausübt, ist nicht untersucht, wiewohl es sehr wahrscheinlich ist, dass die Gährung anders unter dem Druck einer höheren, und anders unter dem einer niedrigeren Wassersäule, das heisst, anders in tiefen als flachen Gefässen vor sich gehe.

Der Verlauf der Weingährung ist folgender: nachdem man den Saft aus einem zuckerhaltigen Pflanzentheil, wie Trauben, Stachelbeeren, Runkelrüben, Rüben u. dgl., ausgepresst, und die klare Flüssigkeit in einem leicht bedeckten Gefässe, bei + 20° bis 24°, stehen gelassen hat, so wird sie nach einigen Stunden, und zuweilen noch eher, unklar, und es fängt eine schwache Gasentwickelung an, die allmälig zunimmt, während sich die Flüssigkeit trübt und wie Thonwasser wird; die Masse geräth zuletzt in ein anhaltendes, hörbares Aufbrausen, und es entwickelt sich Wärme darin, so dass sich ihre Temperatur über die der umgebenden Luft erhöht. Die Luftblasen entwickeln sich von der niedergeschlagenen Materie, auf der sie sich befestigen, und die sie mit an die Oberfläche der Flüssigkeit reissen, auf der sich eine Decke von aufschwimmendem Präcipitat ansammelt, und von der aus Theile, die von den Luftblasen befreit sind, von denen sie mit hinaufgeführt wurden, unaufhörlich niederfallen, wiederum neue Gasblasen um sich entwickeln und, kaum auf den Boden gelangend, wiederum von Neuem, mit Gasblasen umgeben, auf die Oberfläche erhoben werden. So fährt die Flüssigkeit, nach ungleichen Umständen hinsichtlich der Temperatur, des Zuckergehaltes, der Wirksamkeit der Hefe, der Natur der Zuckerart u. a., von 48 Stunden

bis zu mehreren Wochen lang fort. Sobald alle Gasentwickelung beendigt ist, sinkt der auf der Oberfläche angesammelte Niederschlag, die Hefe, zu Boden, und die Flüssigkeit klärt sich, weil nun keine Luftblasen mehr die Hefe aufrühren. Sie enthält nun keinen Zucker mehr, schmeckt nicht süss und besteht aus einem Gemenge von Wasser und einer durch die Gährung gebildeten, flüchtigen Flüssigkeit, dem *Alkohol* oder Weingeist.

Wird die gährende Flüssigkeit nach Vorlauf von z. B. ⅓ ihrer Gährungszeit durch Papier filtrirt und die durchlaufende klare Flüssigkeit gesammelt, so gährt diese nicht mehr; aber nach einiger Zeit fängt sie wieder sich zu trüben und zu gähren an, wiewohl langsamer als zuvor. Wird sie, nachdem die Operation bedeutender vorgerückt ist, filtrirt, so hört die Gährung gänzlich auf. Dies scheint zu zeigen, dass die Wirkung der gefällten Substanz oder der Hefe, auf die lauwarme Zuckerauflösung, die Gasentwickelung in der Flüssigkeit erregt, wodurch die Hefe beständig zur Oberfläche geführt wird, und dass dabei das Gas nicht blos auf der Oberfläche der Hefeflocken, etwa nach demselben Gesetz entbunden werde, wie z. B. Kohlensäuregas von einem Stückchen Papier ausströmt, welches in ein mit diesem Gase imprägnirtes Wasser getaucht ist. Ferner findet man aus dem angeführten Filtrirversuch, dass nur der gefällte Theil vom Pflanzenleim Gährung erregt, und dass, wenn vor dem Filtriren Alles, was gefällt werden konnte, gefällt war, der zurückbleibende Zucker unzerstört bleibt. Braconnot hat zu zeigen gesucht, dass die Entstehung der Hefe bei der Gährung von Pflanzensäften nicht allein durch den Pflanzenleim bedingt sei, sondern dass dazu auch die Gegenwart von Pectin erfordert werde, so dass wenn dieses fehlt, nicht eher Gährung eintritt, als bis es hinzugesetzt wird. Von der anderen Seite könne Pectin für sich allein keine Gährung hervorbringen, und während der Gährung werde alles Pectin zerstört.

Reiner Zucker kann in Gährung versetzt werden, wenn 1 Th. in 10 Th. Wassers aufgelöst, bis zu $+22^{\circ}$ erwärmt und mit Hefe versetzt wird. Nach kurzer Zeit entstehen dieselben, zuvor beschriebenen, Gährungserscheinungen, aber es bildet sich kein Niederschlag dabei, und die hinzuge-

brachte Hefe verliert ganz oder grossentheils ihre gährungserregende Kraft.

Bei der Gährung der Getreidearten (der sogenannten Maische) bildet sich, bei dem Anrühren des gröblich zermalenen Gemenges von gemalzten und unveränderten Samenkörnern mit heissem Wasser, durch den Einfluss des unter dem Keimen bei der Malzbereitung gebildeten Diastas (Bd. VI. pag. 467.), eine Portion Zucker aus der Stärke, welche Zuckerbildung noch während der Gährung selbst fortfährt, so dass nicht nur der durch das Malzen gebildete Zucker, sondern auch die Stärke durch die Gährung zerstört wird. Die Stärke wird dabei zuerst in Gummi und darauf in Zucker umgewandelt. Diese so erhaltene süsse Flüssigkeit gährt nicht, sondern wird, sich selbst überlassen, sauer; aber mit Hefe vermischt, kommt sie schnell in heftige Gährung, und ihr Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss erleiden dabei solche Veränderungen, dass sie in Hefe verwandelt werden.

Selbst blos stärkehaltige Pflanzenstoffe, wie Kartoffeln, sind der Weingährung fähig, wenn sie in fein vertheiltem Zustande mit Wasser von ungefähr + 60° behandelt und mit einer gewissen Menge Malz versetzt werden, dessen Diastas die Umwandlung der Stärke in Zucker einleitet, der nachher durch Hinzumischung von Hefe in Gährung versetzt, das heisst in Alkohol verwandelt wird.

Die Producte der Gährung sind nun: *a)* entwickeltes Gas, *b)* die gefällte Substanz oder Hefe, und *c)* die gegohrene Flüssigkeit (Wein, Bier, Obstwein).

*a)* Das Gas, welches hierbei entwickelt wird, ist Kohlensäuregas. Aus den Säften süsser Früchte ist es ganz rein, so dass es, wenn man es nach vollständiger Austreibung der atmosphärischen Luft aufsammelt, von Kalkwasser oder besser einer Lösung von Kalihydrat ohne Rückstand verschluckt wird. Wenn die, weiter unten anzuführende, Branntweinmaische in Gährung kommt, so bildet sich, nach den Versuchen von Thénard und Fourcroy, zugleich eine kleine Menge eines von Kalkwasser nicht verschluckbaren Gases, welches Wasserstoffgas ist.

*b)* Die Hefe oder das Ferment. Aus dem zuvor Angeführten folgt, dass die Hefe aus dem Pflanzenleim und

Pflanzeneiweiss durch eine Veränderung ihrer Zusammensetzung entsteht, wozu der Zutritt der Luft erfordert, und welche durch den Gährungsprozess selbst befördert wird. — Der Niederschlag, welcher sich nach einer beendigten Gährung abgesetzt hat, ist, nach ungleichen Umständen, ein Gemenge von reinem, und vielleicht auch von einem durch die Gährung zersetzten Ferment, mit solchen unlöslichen Stoffen, welche die gährende Flüssigkeit theils vor der Gährung schon enthalten, theils während derselben absetzen konnte.

Bei Betrachtung der Hefe-Bildung unter dem Microscop hat Caingard de la Tour beobachtet, dass sich dabei kleine glatte Küchelchen bilden, deren Anzahl sich unaufhörlich vermehrt, als ob sie Samen wären, die durch eine Art vegetabilischen Lebens neue hervorbrächten; und Schwann ist so weit gegangen, die Hefe für eine Art lebender, pilzartiger Pflanzen zu erklären, weil er diese Kügelchen sich zu dendritisch geformten Massen zusammenhaften gesehen hatte. Dies ist jedoch nur eine wissenschaftlich-poëtische Fiction, denn wir haben gesehen, dass sich das Ferment aus zuvor aufgelösten Materien bildet und sich also während der Gährung niederschlägt. Ehrenberg hat gezeigt, dass Niederschläge von unorganischen Stoffen, die keine krystallinische Beschaffenheit annehmen, sich unter dem Microscop als Kügelchen zeigen, die sich zu geradlinigen oder ästigen Figuren an einander, oder in Ringen um einzelne Kügelchen legen, flache Scheiben darstellend, in Folge der Cohäsiv-Attraction der kleinsten Theilchen. So gut man das Zusammenwachsen der Hefe-Kügelchen dem Vorhandensein von vegetabilischem Leben zuschreiben kann, eben so gut könnte man denselben Grund für das Zusammenwachsen von Küchelchen von Thon oder phosphorsaurem Kalk annehmen.

Um ein, wenn nicht reines Ferment, wenigstens an gährungerregender Materie reiches Gemenge zu bereiten, bedient man sich des Niederschlags, der sich bei der Gährung von Würze, d. h. einer klaren Infusion von Malz, bildet. Diese Masse wird gut mit kaltem, destillirtem Wasser ausgewaschen und zwischen Löschpapier von anhängendem Wasser ausgepresst. Diese Substanz ist nun pulverförmig und besteht aus graugelben, feinen, unter dem zusammengesetzten

Microscop durchscheinend sich zeigenden Körnern. Sie enthält viel Wasser, wodurch sie auf gleiche Weise wie Pflanzenleim und thierische Stoffe in Wasser, aufgeweicht ist, und wird dieses Wasser ausgetrocknet, so wird sie, wie jene, durchscheinend, braungelb, hornartig, hart und spröde. In ihrem noch weichen, wasserhaltigen Zustand hat sie weder Geschmack noch Geruch, und ist in Wasser und Alkohol unauflöslich. — Thénard fand, dass Wasser davon weniger als $^1/_{400}$ seines Gewichts aufnehme.*) Wird das Ferment in diesem Zustande bei $+15^\circ$ bis $20^\circ$ sich selbst überlassen, so aber, dass es nicht trocknen kann, so geräth es mit allen den, dem Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss eigenthümlichen Erscheinungen in Fäulniss, und lässt, wie diese, zuletzt eine, dem alten Käse ähnliche, Masse zurück. Zu Anfang dieser Veränderung, zumal wenn sie in Berührung mit einer begränzten Luftmenge vor sich geht, wird Sauerstoff aufgesogen und ein ungefähr fünf Mal grösseres Volum Kohlensäuregas entwickelt, als dem Volum des absorbirten Sauerstoffgases entspricht, während sich in der Masse zugleich Essigsäure erzeugt. Bei der trocknen Destillation gibt sie dieselben Producte wie der Pflanzenleim. Thénard erhielt von 100 Th. Ferment 20,1 Th. Wasser, 16,4 Th. brenzliches Oel, 13,2 Th. kohlensaures Ammoniak, 4,1 Th. gasförmiger Stoffe, aus $^1/_5$ Kohlensäuregas und $^4/_5$ brennbaren Gasen, und in der Retorte 35,4 Th. Kohle. Zu unorganischen Reagentien verhält sich das Ferment wie Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss. Verdünnte Säuren lösen dasselbe in bemerklichem Grade auf; von Salpetersäure wird es unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas zersetzt und dabei, ausser anderen Producten, ein talgartiges Fett gebildet. Kali löst das Ferment auf, aber mit Entwickelung von Ammoniak, was anzeigen könnte, als enthielte es Ammoniak in einer Verbindung, woraus es vom Kali entwickelt werde, denn Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss werden ohne Ammoniakentwickelung aufgelöst.

*) Colin gibt an, dass er aus Ferment mit Wasser 0,045 vom Gewicht des Ferments eines syrupartigen Extracts erhalten habe, welches die Gährung stärker bewirke, als der ausgezogene Rückstand, aber weniger als unausgezogenes Ferment.



Das Verhalten des Ferments zu Pflanzenstoffen ist, m Ausnahme seiner Wirkungen auf Zucker, noch unbekann Döbereiner rieb wasserhaltiges Ferment mit Pulver v Rohrzucker zusammen, und fand, dass sich dabei die gan Masse in einen durchscheinenden Syrup verwandelte. Di ist indessen eine blos mechanische Wirkung. Das Wass in den kleinsten Theilchen des Ferments verbindet sich mi dem Zucker zu einem flüssigen Syrup; dieser Syrap hat nu das Volum des Wassers und Zuckers zusammen und mus daher einem Theile nach aus den Körnern ausgetrieben wer den, wodurch er flüssiger wird, und da die strahlenbrechend Kraft der Körnchen fast dieselbe wie die des Syrups ist, s wird das Ganze durchsichtig. Selbst ausgepresstes Ferment welches so trocken ist, dass es sich zerbröckeln lässt, ent hält noch so viel Wasser, dass es mit Zucker zu einem flüssigen Syrup werden kann. Dieser Syrup ist eine Art von Ferment-Conserve, worin sich sowohl Zucker als Ferment längere Zeit erhalten.

Das Vermögen des Ferments, eine verdünnte Zuckerauflösung in Gährung zu versetzen, ist eine sehr empfindliche Eigenschaft, die durch unbedeutende Veränderungen für immer zerstört wird. 1) Völlige Austrocknung vernichtet sie, so dass sie nach neuem Befeuchten nicht wiederkommt. Inzwischen hat man in England versucht, die Menge von Hefe, die sich bei der Porterbrauerei bildet, zu sammeln, und sie, nach dem Abspühlen mit Wasser, in einer Presse durch Dampfmaschinenkraft zu trocknen, wodurch sie einen solchen Grad von Härte erlangte und so sehr von Wasser befreit wurde, dass sie aufbewahrt und nach den englischen Besitzungen in Ostindien zum Verbrauche versandt werden konnte, wobei sie jedoch bedeutend in ihrem gährungerregenden Vermögen verliert. Auch in Deutschland wird an mehreren Orten auf ähnliche Weise eine solche, sogenannte trockene Hefe zum Versenden bereitet. 2) Durch Kochen wird die Kraft der Ferments zerstört, jedoch nicht augenblicklich. Durch blosses Aufkochen mit Wasser wird sie so vermindert, dass solche Hefe erst nach einiger Zeit Gährung zu bewirken anfängt. Je länger das Kochen dauert, um so mehr verliert sie sich, so dass nach zehn Minuten langem Kochen wenig mehr von Gährung erregender Kraft übrig ist,

und nach noch längerem Kochen verschwindet sie gänzlich. 3) Das Uebergiessen mit Alkohol zerstört augenblicklich die Gährungskraft, ungeachtet es nicht bekannt ist, dass dabei der Alkohol etwas aus dem Ferment auflöst. 4) Ausserdem wird sie zerstört durch Einwirkung von unorganischen Reagentien, wie Säuren, z. B. 1/1000 freie Schwefelsäure, selbst Essigsäure, wenn sie concentrirt ist, durch Alkalien und Salze, vorzüglich solche, die leicht desoxydirt werden. 5) Mehrere Körper haben die Eigenschaft, in einer sonst gährungsfähigen Flüssigkeit das Eintreten der Gährung zu verhindern, oder sie zu unterbrechen, nachdem sie bereits eingetreten war. Substanzen der Art sind Schwefelblumen, schweflige Säure und deren Salze, schwefelhaltige flüchtige Oele, wie die von Senf und Meerrettig, der Senf selbst, ferner salpetrige Säure, Chlorkalk und vor allen Quecksilberchlorid und arsenige Säure, von welcher letzteren, nach Braconnot, nicht mehr als 1/4000 vom Gewicht der gährenden Masse erforderlich ist, um die Gährung gänzlich zu verhindern. 6) Endlich kann die Gährung in einer Flüssigkeit durch Abkühlung ganz unterbrochen werden.

Bei der Gährung erleidet das Ferment eine Veränderung, wodurch es das Vermögen, von Neuem Gährung zu erregen, verliert. Es ist wahrscheinlich, dass der Gährungsprocess auf das Ferment zurückwirke, und dieses dabei allmälig in seiner Zusammensetzung verändert werde und seine katalytische Kraft verliere, ohne dass aber diese Veränderung in einer Auswechselung der Bestandtheile zwischen Zucker und Ferment bestehe. Man hat gefunden, dass eine gewisse Quantität Ferment die Gährung von nicht mehr als einer gewissen Quantität Zuckers bewirken kann, und aller in der Flüssigkeit darüber enthaltene Zucker unverändert bleibt. Thénard nahm zwei gleiche Quantitäten desselben feuchten Ferments von Bier, trocknete die eine und wog sie, und mischte die andere zu einer Auflösung einer abgewogenen Menge Zuckers in Wasser, die mehr Zucker enthielt, als durch das Ferment in Gährung versetzt werden konnte. Nach beendigter Gährung wurde die Flüssigkeit filtrirt und eingetrocknet, wodurch das Gewicht des nicht zersetzten Zuckers erhalten wurde. Auf diese Weise fand er, dass 1½ Th. Ferment (in trockenem Zustande berechnet) die Gährung von

100 Th. Zucker bewirkte. Dabei bekam er auf dem Seil tuche eine etwas verändert aussehende Substanz, die da gährungerregende Vermögen gänzlich verloren hatte und nac dem Trocknen ungefähr halb so viel als das trockne Fer ment wog. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, weis und gibt bei der Destillation kein Ammoniak. Thénard ha dieselbe nachher, mit Proust, für Hordein gehalten. Wenn dem aber so ist, so hatte Thénard kein so reines Fermen angewendet, als sich erhalten lässt, denn Hordein findet sich in einer klaren Würze nicht aufgelöst. Wenn sich dagegen bei der Gährung Ferment bildet, so ist es auf der anderen Seite ausgemacht, dass der Ueberschuss von Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss, welchen das gährende Gemische mehr enthält, als zur Zerstörung des Zuckers verbraucht wird, in Ferment verwandelt wird, welches dann mit den unlöslichen Ueberresten des durch die Gährung zerstörten Ferments als Hefe zurückbleibt. Es geht hieraus auch hervor, dass wenn eine Auflösung von reinem Zucker mit Ferment in Gährung versetzt wird, sich nicht neues Ferment bildet, und dass wenn der, nach dem Klären der Flüssigkeit auf dem Boden liegende unlösliche Theil bei anderem Zucker von Neuem Gährung erregt, dies nur durch das im Ueberschuss zugesetzte Ferment geschieht, zu dessen Zersetzung die Menge des Zuckers beim ersten Prozesse nicht hinreichte. Nach Caingard de la Tour besteht die Hefe, wenn man sie nach beendigter Einwirkung unter dem Microscop betrachtet, aus zersprengten oder zerriebenen Kügelchen, untermengt mit noch ganzen. Diese letzteren behalten das gährungserregende Vermögen, die zersprengten haben es aber gänzlich verloren. Dadurch könnte man zur Vermuthung veranlasst werden, dass der Kraftverlust des Ferments vielleicht nur in dieser blos mechanischen Ursache begründet sein könne; wir werden aber weiter unten sehen, dass es auch seinen Stickstoffgehalt verloren hat.

Der Pflanzenleim und das Pflanzeneiweiss, welche durch die Gährung in Ferment verwandelt werden, sind von allen Stoffen diejenigen, welche am schnellsten und kräftigsten Gährung erregen. Aber die von Proust, Thénard und vorzüglich von Colin angestellten Versuche zeigen, dass Leim (sowohl gewöhnlicher als auch Fischleim), Fleischfa-

ser, Käsestoff, Eiweiss, Urin u. a. stickstoffhaltige Materien, eine Zuckerauflösung in Gährung versetzen können, mit der Verschiedenheit aber, dass wenn Hefe innerhalb einer Stunde die Masse bei + 18° bis 20° in volle Gährung versetzt, bei jenen Stoffen mehrere Tage und eine Temperatur von + 25° bis 30° erforderlich sind, ehe sie zu Ferment werden und die Gährung bewirken, und gewöhnlich geht diese schneller mit einer schon etwas verdorbenen, als mit ganz frischen animalischen Gährungsstoffen vor sich. Die hierbei nach beendigter Gährung übrig bleibende Hefe ist zwar schlechter, als die gewöhnliche, aber weit kräftiger, als das Material, woraus sie gebildet ist. Am langsamsten zeigt hierbei das Eiweiss aus Eiern die gährungserregende Kraft; es sind dabei nicht selten drei Wochen und eine Temperatur von + 35° nöthig; die Gährung geht dann langsam vor sich und der Ueberschuss von Eiweiss schlägt sich als ein wirkliches Ferment nieder. — Stickstofffreie Materien können kein Ferment hervorbringen. *)

Ehe wir mit dem Vorhandensein der katalytischen Kraft bekannt geworden waren, versuchte man auf verschiedene Weise die Entstehung und die Fortsetzung der Weingährung zu erklären. Fabbroni nahm eine Zeit lang an, die Gährung sei eine Folge der Wirkung der Pflanzensäuren auf Zucker, er fand aber nachher eine stickstoffhaltige Materie mitwirkend und glaubte, dass der Kohlenstoff des Ferments sich mit Sauerstoff aus dem Zucker zu Kohlensäure verbinde, während das Uebrige von den Bestandtheilen des Zuckers Alkohol gebe. — Nachher versuchte man, diese Wirkungen

*) Hefe hervorzubringen, wo zuvor noch keine vorhanden war, ist sehr schwer. Nach Henry erhält man dieselbe, wenn eine starke Infusion von Malz mit Kohlensäuregas gesättigt und einer zum Gähren dienlichen Temperatur ausgesetzt wird. Hat man einmal eine geringere Menge Hefe, so lässt sie sich auf mehrfache Weise vermehren. Man hat dazu viele Vorschriften, welche indessen alle hauptsächlich dahinausgehen, mit solcher Hefe ein Gemenge von warmem Wasser und Mehl oder Malzschrot in Gährung zu versetzen und demselben, wenn er sich in voller Gährung befindet, noch mehr zuzumischen, wozu man vorzugsweise Mehl von Erbsen oder Bohnen, oder statt deren Gerstenmehl anwendet. Das Einzelne des Verfahrens hierbei liegt ausser den Grenzen dieses Buches.

der Elektricität zuzuschreiben. Gay-Lussac fand, dass, wenn man in einen, ohne Zutritt der Luft ausgepressten, Traubensaft, der also nicht gohr, die Poldräthe einer wirksamen elektrischen Säule leitete, der Saft bald in Gährung gerieth, und Colin beobachtete, dass ein solcher Einfluss der Säule die eine Hälfte einer Zuckerauflösung in Gährung versetzte, während die andere, übrigens gleichen Umständen ausgesetzte Hälfte, innerhalb zweier Monate nicht verändert wurde. Aber diese Wirkungen der Säule haben, durch die Entwickelung von Sauerstoffgas in der Flüssigkeit, mehr Einfluss auf die Fermentbildung, als dass sie selbst als gährungserregend wirkten; denn in einer völlig reinen Zuckerauflösung bewirken sie nichts. Unterdessen suchte es Schweigger wahrscheinlich zu machen, dass das Ferment mit dem Zucker und Wasser eine Menge kleiner elektrischer Paare, die überall in der Flüssigkeit verbreitet seien, bilde. Aber diese Ansicht kann nicht richtig sein, denn hier sind nur zwei Elemente zu solchen Paaren, Ferment und Zuckerauflösung, verbunden, von denen das eine in flüssiger Form auf allen Seiten gleichförmig das andere umgibt, und dadurch jede Art Wirkung von Contactelektricität verhindert, die darauf beruht, dass ein fester Körper auf zwei Seiten ungleich afficirt wird. Inzwischen, wenn man die elektrischen Eigenschaften der Körper auf die Erklärung chemischer Wirkungen im Allgemeinen anwendet, so ist es klar, dass die Gährung nicht ohne Mitwirkung der elektrischen Kräfte vor sich gehen könne; es bleibt aber noch übrig, ausfindig zu machen, wie sie durch den Einfluss des Ferments in Thätigkeit gesetzt werden.

Bis jetzt hat man sich, bei Erklärung des Verlaufs der Gährung, eigentlich an den Zucker gehalten, weil die Menge des dabei mitwirkenden Ferments so geringe ist. Schon Lavoisier kam zu demselben Punkt, auf dem wir noch jetzt sind. Das Resultat seines Versuches war: dass die Wirkung der Weingährung sich darauf beschränke, den Zucker, welcher ein Oxyd sei, in zwei Theile zu zerlegen; dass der eine Theil auf Kosten des anderen oxydirt werde, um Kohlensäure zu bilden, während der andere desoxydirt, in Alkohol verwandelt werde, so dass, wenn es möglich wäre, dieselben wieder zu vereinigen, man wieder Zucker

erhalten würde. Gay-Lussac suchte nachher zu zeigen, dass in dem Zucker die einfachen Bestandtheile gerade in dem Verhältnisse enthalten seien, als erforderlich ist, um bei der Weingährung Alkohol und Kohlensäure zu bilden, ohne dass zugleich noch etwas Anderes entstehen kann. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, nachdem ich die Zusammensetzung des Alkohols erklärt haben werde. Bei den nachher zur Bestätigung dieser Ansicht angestellten Versuchen glaubte man indessen zu finden, dass die erhaltenen Gewichte von Alkohol und Kohlensäure nicht dem Gewicht des angewandten Zuckers entsprachen. Thénard fehlten bei seinen Versuchen ungefähr 4 Procent. Dies kann aber theils in der grossen Schwierigkeit, die ganze Gewichtsmenge dieser flüchtigen Körper aufzusammeln, theils in einer unvollständig vor sich gegangenen Gährung und anderen Umständen, die die sogenannten unvermeidlichen Beobachtungsfehler veranlassen, seinen Grund haben. Thénard bemerkt ferner, dass das Ferment Stickstoff enthalte, dass man aber in den Fällen, wo man das Ferment durch überschüssigen Zucker *völlig* zerstören lässt, den Stickstoff weder in dem Gase noch in einer der in der Flüssigkeit enthaltenen löslichen Verbindungen, noch in der weissen, unlöslichen, auf dem Boden der Flüssigkeit zurückbleibenden Materie wieder findet. Aus Versuchen von Döbereiner wird es indessen klar, was aus dem Stickstoff geworden ist. Er fand nämlich, dass eine gegohrene Flüssigkeit, von welcher Art sie sein möge, mit Kalihydrat vermischt und der Destillation unterworfen, ein Destillat gibt, woraus man nach Zusatz von Salzsäure und Abdampfen bis zu einem gewissen Grade durch Platinchlorid Platinsalmiak fällen kann. Dieser Umstand zeigt also, dass wenigstens ein Theil vom Stickstoff des Ferments zu Ammoniak wird, wiewohl daraus nicht klar wird, welche Veränderungen erforderlich sind, um den hierzu nöthigen Wasserstoff zu liefern.

c) Die gegohrene Flüssigkeit Ich führte schon an, dass dieselbe nun, statt des Zuckers, Alkohol enthält. Obgleich der Alkohol ein flüchtiger Körper ist, so bleibt er doch in der Flüssigkeit aufgelöst zurück. Man hat zwar neuerlich finden wollen, dass das Kohlensäuregas eine bedeutende Menge davon mit sich wegführe, aber Gay-Lussac hat

gezeigt, dass dies kein halbes Procent von der Menge des gebildeten Alkohols betragen könne, denn diese Wegführung ist nur ein Product von der Tension der Flüssigkeit bei der Temperatur, bei welcher die Gährung geschieht, und wird auf der einen Seite von der Menge des weggehenden Kohlensäuregases, und auf der anderen von der relativen Menge des Wassers und Alkohols begränzt.

Ausser Alkohol enthält ein gegohrener Pflanzensaft solche Stoffe, welche durch die Gährung keine Veränderung erlitten haben, und die von ungleichen Flüssigkeiten von verschiedener Natur sind, und z. B. aus Extractivstoffen, Salzen, Mannazucker u. a. bestehen können.

Wird eine Auflösung von reinem Zucker mit gewaschener Hefe in Gährung versetzt, so bekommt man nach Beendigung der Operation eine alkoholhaltige Flüssigkeit, die bei der Destillation einen mit Wasser verdünnten Alkohol gibt, und wird das in der Retorte zurückbleibende letzte Viertel der Flüssigkeit bei gelinder Wärme abgedampft, so bleiben, nach Thénard, 4 Procent vom Gewicht des angewendeten Zuckers einer extractähnlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Masse zurück. Was diese Substanz ist, hat Thénard nicht näher untersucht. Vielleicht ist sie wenig veränderter Zucker, entweder allein, oder gemengt mit dem Gummi, in welches der Zucker durch katalytische Einwirkung von Säuren verwandelt wird, und welches nicht eher gährungsfähig wird, als bis es in Traubenzucker übergegangen ist. Es ist einleuchtend, dass zu einer vollständigen Kenntniss der Zerstörung des Zuckers durch Weingährung auch die Kenntniss der chemischen Natur dieses Rückstandes gehört; ferner die Entscheidung, ob er immer vorkommt, und wenn dies der Fall ist, ob stets in gleicher Menge, oder ob seine Bildung von Umständen abhängt, die vermieden werden können u. s. w.

Man hat beobachtet, dass bei langsam vor sich gehender Gährung die Flüssigkeit zuweilen schleimig wird und wenig Alkohol gibt, ungeachtet der Zucker zerstört ist. Man hat dies schleimige Gährung genannt. Sie besteht darin, dass der Zucker in eine Art zähen Gummis übergeht, dessen Auflösung, wie man es zu nennen pflegt, lang (filante) ist. Desfosses, von welchem über diese übele Veränderung

Versuche angestellt worden sind, gibt an, dass man diese schleimige Gährung hervorbringen könne, wenn man Wasser entweder mit Hefe oder mit Waizenkleber eine Zeit lang kocht und in der nachher filtrirten Flüssigkeit $^1/_{10}$ Zucker auflöst. Es tritt dann nach und nach eine schwache Gasentwickelung ein, die bei dem mit Hefe gekochten Wasser noch am stärksten ist. Das aus letzterem entwickelte Gas besteht aus 3 Th. Kohlensäure und 1 Th. Wasserstoffgas. Bei den aus dem Kleberwasser entwickelten Gasen ist das gegenseitige Verhältniss umgekehrt. Nach dem Verdunsten der gegohrenen Flüssigkeit bekommt man eine trockene Masse die etwas mehr als der angewandte Zucker wiegt, und sich wie Stärkegummi verhält, mit dem Unterschiede, dass ihre wässrige Lösung viel schleimiger ist. Zuweilen enthält dieses Gummi ein wenig unveränderten Zucker, der sich mit kaltem Alkohol ausziehen lässt. — Diese Erscheinung der schleimigen Gährung, die, wie man sieht, bis jetzt so gut wie noch gar nicht studirt ist, verdient um so mehr eine genauere Untersuchung, da durch ihr Eintreten bei der Alkoholbereitung grosse Verluste entstehen. Wir haben in dem Vorhergehenden gesehen, dass verschiedene Wurzeln, z. B. die von Helianthus tuberosus, Beta altissima u. a. (Th. VII. p. 349.) eine eiweissartige Substanz enthalten, welche die Eigenschaft besitzt, diese Art von Gährung einzuleiten.

Gegohrene Getränke. Ehe ich zur Beschreibung des reinen Alkohols komme, will ich zuvor die gegohrenen Flüssigkeiten abhandeln, die im allgemeinen Leben bereitet und zu Getränken gebraucht werden, und die man Wein, Bier etc. nennt.

## *Wein.*

Der Wein wird auf folgende Art gewonnen: die Weintrauben werden in ein Fass geschüttet und darin zerquetscht, was häufig dadurch geschieht, dass ein Mensch mit blosen Füssen sie zertritt; diese Masse wird nun mitunter, so wie sie ist, gähren gelassen oder sie wird von den Kernen und Schalen durch eine eigens dazu eingerichtete Presse befreit. Sie wird hierauf in offene Kufen von Holz oder Stein gebracht, die theils mit einem Deckel bedeckt, theils offen gelassen werden und in einem Keller stehen, worin der

Traubensaft einer Temperatur von + 10° bis 15° ausgesetzt ist. Er fängt dann bald an zu gähren, was sehr lange anhält. Wenn die Gährung abzunehmen anfängt, wird sie wieder von Neuem dadurch in Gang gebracht, dass man vermittelst eines Stabes die Masse umrührt, was auch in Frankreich oft auf die unreinliche Weise geschieht, dass eine nackte Person in die Kufe steigt und darin herumgeht, bis Alles umgerührt ist *). Die Gährung tritt hierauf wieder ein, und wenn nun auch diese beendigt ist, so klärt sich der Wein und wird auf Tonnen oder Fässer gelassen. Während des Aufbewahrens in diesen, gährt er noch weiter fort, anfangs unter Absetzung von Hefe, die sich aber grösstentheils zu Boden setzt, wo sie von zweifach weinsaurem Kali befestigt wird, welches sich zugleich in dem Grade absetzt, als sich mehr Alkohol im Wein erzeugt, wodurch sich das Vermögen der Flüssigkeit, das saure Salz aufgelöst zu erhalten, vermindert. Diese abgesetzte Masse wird Hefe genannt, und enthält das erwähnte, durch weinsauren Kalk verunreinigte Salz, Ferment, Extractabsatz und fremde Körper, die beim Abziehen der gegohrenen Flüssigkeit auf Tonnen mitgefolgt sind, und z. B. aus Theilchen von Schalen, Stengeln u. dergl. bestehen. Das zweifach-weinsaure Kali, so wie es sich in den Fässern absetzt, ist unter dem Namen **Weinstein** (Tartarus) bekannt. Man unterscheidet rothen und weissen Weinstein. Ersterer ist röthlich und enthält etwas Farbstoff aus den rothen Weinen, letzterer dagegen ist schmutzig braun- oder graugelb.

Eine Weinhefe, welche von **Braconnot** analysirt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Saures weinsaures Kali | 60,75 |
| Weinsaure Kalkerde | 5,25 |
| Weinsaure Talkerde | 0,40 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 6,00 |
| Schwefelsaures und phosphorsaures Kali | 2,80 |
| Pflanzeneiweiss | 20,70 |
| Weiches, grünes Fett, Blattgrün | 1,60 |

*) **Thénard** bemerkt, dass hierbei schon öfters Menschen das Leben verloren haben, indem sie von dem Kohlensäuregase erstickt wurden.

| | |
|---|---|
| Wachsartiges Fett . . . . . . . . . . . . . . | 0,50 |
| Sandkörner und fremde Substanzen . . . . . . . | 2,00 |
| | 100,00 |

Dabei fand sich eine geringe Spur von Gummi, von eisengrünender Gerbsäure und von rothem Farbstoff der Trauben. Das darin befindliche Pflanzeneiweiss hatte etwas veränderte Eigenschaften. Ein Theil befindet sich in demselben Zustand wie das durch Wärme coagulirte, unterscheidet sich aber von gewöhnlichem Pflanzeneiweiss darin, dass seine Auflösung in Alkali von Essigsäure gefällt wird, ohne dass es von überschüssiger Säure wieder aufgelöst wird. Es wird von Kalkwasser aufgelöst und diese Auflösung im Kochen coagulirt, worauf das Coagulum nicht mehr von Alkali gelöst wird. Es hat einige Aehnlichkeit mit dem thierischen Käsestoff, der jedoch dieses Verhalten mit Kalk nicht zeigt, und seine Verbindung mit Kali unterscheidet sich von der des Käsestoffs darin, dass sie nicht die leimende Eigenschaft der letzteren hat. Diese Abweichungen von dem gewöhnlichen Pflanzeneiweiss leitet Braconnot von einem Gerbsäure-Gehalt ab. Sie können jedoch auch zum Theil eine Folge der durchlaufenen Weingährung sein.

Die besseren Weinsorten werden zuletzt auf Flaschen gezogen und gut verkorkt, worin sie lange aufbewahrt werden können, und dabei um so mehr sich verbessern, je älter sie werden. Es müssen dabei die Flaschen liegen, damit der Kork feucht erhalten werde, weil er sonst allmälig eintrocknen und weniger dicht schliessen würde. Beim Liegen auf den Flaschen setzt oft der Wein noch mehr Weinstein an, und dabei finden sich nicht selten regelmässige, wiewohl nur kleine Krystalle von zweifach-weinsaurem Kali. Die Ursache, warum der Wein beim Liegen auf Flaschen besser wird, ist noch nicht genau bekannt. Man glaubt, dass diese Verbesserung in der Vermehrung des Alkoholgehalts bestehe, was wohl schwerlich der Fall sein kann, da man die demselben entsprechende Entwickelung von Kohlensäure im Wein nicht findet. Dagegen bekommt der Wein beim langen Liegen auf Flaschen einen eigenen, für Weinkenner angenehmen Geruch, den man die Blume (*bouquet*) des Weins zu nennen pflegt, und der oft, ohne Rücksicht auf

den grösseren oder geringeren Alkoholgehalt, den Werth des Weins beim Verkaufe bestimmt. Er rührt von einem, gewissen Traubenarten eigenen, riechenden oder flüchtigen Stoff her, der nicht in allen Traubenarten enthalten ist, und von dem eigentlichen Weingeruch wohl unterschieden werden muss, den alle Weine haben und der von einer, allen gemeinschaftlichen flüchtigen, Substanz abhängt, die wir weiter unten werden kennen lernen. Wein, welcher lange in Gefässen von Holz aufbewahrt wird, erleidet eine Verbesserung in seinen Eigenschaften, die von einer Verminderung des Volums begleitet ist, und weshalb es nöthig wird, solchen Wein öfters nachzusehen und aufzufüllen, wenn er nicht sauer oder schimmelig werden soll. Diese Verbesserung beruht auf der Eigenschaft des Holzes, sich inwendig mit einer weniger alkoholhaltigen Flüssigkeit, als der Wein ist, zu benetzen, und wenn nun das Holz äusserlich nach und nach eintrocknet, während das Abgedunstete von Innen ersetzt wird, so verfliegt das Wasser in einem grösseren Verhältniss, als dem Alkoholgehalt des Weines entspricht, welcher dadurch im Weine in relativer Menge zunimmt. Dieselbe Verbesserung bekommt der Wein, nach der Entdeckung von Sömmering, wenn er in einem Glasgefäss, dessen Oeffnung luftdicht mit einer feuchten Ochsenblase zugebunden ist, mehrere Monate an einer temperirten Stelle stehen gelassen wird. Die Ochsenblase ist eine hygroscopische Substanz, die auf der Aussenseite trocknet, und auf der inneren von dem Wassergas in der über dem Weine stehenden Luft feucht erhalten wird, wodurch das Wasser in grösserem Verhältnisse, als der Alkohol, durch die Blase, wegdunstet, und der Wein dadurch um so stärker wird. Sowohl die Veredelung auf Fässern als die durch die Blase, geht schneller in einer Temperatur von $+ 18^{\circ}$ bis $25^{\circ}$, als im Keller vor sich, und unter der Blase wird der Wein in einigen Monaten in einem gleichen Grade veredelt, wie auf Fässern in mehreren Jahren.

Nicht alle Weine werden durch das Alter verbessert; einige werden sauer, ungeachtet sie gut verkorkt sind, andere werden schleimig (lang) und verlieren an Annehmlichkeit. Man glaubt, dass die Ursache hiervon in einem Ueberschuss oder in einer unrichtigen Beschaffenheit des in den Trauben

Trauben enthaltenen Pflanzeneiweisses liege, welches bei der ersten Gährung nicht vollständig als Hefe niedergefallen ist. Diese Ansicht ist später von François bestätigt worden, welcher gezeigt hat, dass man diesen Uebelstand dadurch beseitigen könne, dass man solchem Wein ein wenig Gerbsäure-Lösung zumischt und ihn nachher mit einer Hausenblase-Lösung klärt. Ist der Wein bereits lang geworden, so mischt man zu einer Flasche voll zuerst 10 bis 12 Gran Galläpfelextract, welches die schleimige Substanz fällt, und alsdann ein wenig Hausenblaselösung. Nachdem man die Flasche verkorkt und umgekehrt einige Wochen lang stehen gelassen hat, ist der Niederschlag auf dem Kork abgelagert, und lässt sich durch vorsichtiges Ausziehen des letzteren leicht entfernen. Der Wein erhält sich nachher vollkommen gut.

Die Farbe der Weine hängt von mehreren Umständen ab. Die rothen Weine haben ihre Farbe von den Schalen der rothen oder blauen Trauben, mit denen der Wein gähren gelassen wird, und deren, durch die freie Säure des Traubensaftes gerötheter Farbstoff in dem Maase aufgelöst wird, als die Flüssigkeit bei der Gährung alkoholhaltig wird. Ausser diesem Farbstoff nimmt der Wein aus den blauen Schalen auch eine nicht unbedeutende Portion Gerbsäure auf, welche dem rothen Wein einen zusammenziehenden Geschmack und die Eigenschaft ertheilt, mit Eisensalzen oder eisenhaltigem Wasser die Farbe in Schwarzbraun umzuändern. — Die Weinhändler verfälschen oft den rothen Wein auf die Weise, dass sie Wein mit anderen Farb- und Gerbstoffen, wie z. B. Brasilienholz, Heidelbeeren, Hollunderbeeren (sowohl von *Sambucus nigra* als *Ebulus*), rothen Rüben und selbst mit löslichem Indigblau etc., färben. Mehrere Chemiker haben Mittel aufzufinden gesucht, wodurch sich diese Verfälschungen entdecken lassen.

Vogel schlägt vor, den zu untersuchenden Wein mit einer Auflösung von Bleizucker zu vermischen; der echte, unverfälschte Wein gibt damit einen grüngrauen Niederschlag, während derselbe indigblau wird, wenn die Farbe des Weins von Brasilienholz, Hollunderbeeren oder Heidelbeeren herrührt, und roth, wenn der Wein mit Fernambuck, Sandelholz oder rothen Rüben gefärbt ist. Der Wein selbst wird

farblos, wenn die Farbe von Brasilienholz oder Heidelbeeren herrührte, bleibt aber roth bei Hollunderbeeren, selbst wenn das Bleisalz im Ueberschuss zugesetzt wird. Vogel gibt ferner an, dass Kali, zu einem mit Brasilienholz gefärbten Wein gesetzt, demselben eine rothbraune Farbe ertheilt, dagegen aber eine grüne, wenn er mit Heidel- oder Hollunderbeeren gefärbt war. Indessen beweist diese Reaction nicht immer, dass der Wein verfälscht ist, denn, nach Chevallier, nimmt der echte rothe Wein durch Kali eine grüne Farbe an, welche, je nach dem Alter desselben, zwischen bouteillengrün und bräunlichgrün variirt. Kalkwasser gibt in echtem rothen Wein einen gelbbräunen Niederschlag, in mit Brasilienholz gefärbtem einen rothbraunen, mit Hollunder- oder Heidelbeeren einen grünen, und der mit rothen Rüben gefärbte verliert dadurch die Farbe und wird gelb, wird aber von Säuren wieder roth. Indessen sind diese Proben nicht ganz zuverlässig in Absicht auf den echten Wein, dessen Farbstoff, je nach dem verschiedenen Alter des Weins, ungleiche Reactionen gibt. Junger rother Wein z. B. wird von Bleizucker gewöhnlich blau gefärbt. Nees von Esenbeck hat daher eine andere Probe vorgeschlagen, welche die Verfälschung sicherer anzeigen soll. Nach ihm soll man 1 Th. Alaun in 11 Th. Wassers, und 1 Th. kohlensaures Kali (gereinigte Pottasche) in 8 Th. Wassers auflösen. Man vermischt den Wein mit einem gleichen Maas von der Alaunauflösung, wodurch seine Farbe heller wird. Hierzu giesst man nun nach und nach von der Kaliauflösung, mit der Vorsicht, dass nicht der ganze Thonerdegehalt niedergeschlagen wird. Die Thonerde wird dann mit dem Farbstoff des Weins gefällt und bildet damit eine Lackfarbe von verschiedener Nüance, je nach der ungleichen Farbstoffart, und die, durch überschüssig zugesetztes Kali, eine andere, für die verschiedenen Farbstoffe verschiedene, Farbennüance bekommt. Um eine solche Weinprobe zu machen, muss man echten rothen Wein zur Vergleichung haben, weil es niemals möglich ist, sichere Vergleichungen mit Farben anzustellen, die man nur im Gedächtniss hat. Diese Vergleichung geschieht am besten 12 bis 24 Stunden nach dem Niederschlagen. Nees von Esenbeck gibt an, dass, bei Anstellung dieser Probe mit echtem rothen Wein, der Nie-

derschlag von Thonerde mit dem Farbstoff **schmutziggrau**, mit einem deutlichen Stich in's Rothe, ausfiel, während die Flüssigkeit, in dem Maase der Ausfällung der Thonerde, fast farblos wurde. Bei Ueberschuss von Kali wird der Niederschlag aschgrau und die Farbe löst sich in der Flüssigkeit auf, die davon braun wird. Portionen von demselben Wein, mit andern rothen Farbstoffen noch mehr gefärbt, gaben folgende Reactionen: Mit den Blättern von Papaver Rhoeas: graubrauner Niederschlag, die Flüssigkeit behielt einen Theil ihrer Farbe, und überschüssiges Kali machte den Niederschlag schwarzgrau; mit den Beeren von Ligustrum vulgare: violettbrauner Niederschlag und violette Flüssigkeit; ersterer wurde von überschüssigem Kali bleigrau; mit den Blumenblättern von rothen Stockrosen, Alcea rosea, dieselbe Reaction; mit Heidelbeeren: blaugrauer Niederschlag, dessen Farbe von Kali nicht besonders verändert wurde; mit den Beeren von Sambucus Ebulus: violetter Niederschlag und eben so die Flüssigkeit, ersterer wurde von Kali dunkel blaugrau; mit Kirschen: schön violetter Niederschlag; mit Brasilienholz: violettgrauer Niederschlag; mit Fernambuck: rosenrother Niederschlag. Bei der Färbung des Weines ist es gleichgültig, ob sie vor oder nach der Gährung geschehen ist, weil die Reactionen des Farbstoffs in Folge des Gährungsprozesses nicht verändert werden.

Die sogenannten weissen Weine sind bekanntlich eigentlich alle gelb, dunkelgelb oder gelbbraun, und diese Farbe rührt von darin aufgelöstem Extractivstoff her. Eine dunklere Farbe gibt gewöhnlich einen stärkeren Wein, der aus einem concentrirteren und an Extractivstoff reicheren Saft entstanden ist, zu erkennen.

Der **Geruch** des Weins hängt von einer darin aufgelösten flüchtigen Substanz, einer Aetherart, ab, die aber weniger flüchtig als Alkohol ist. Ich werde sie bei den Aetherarten näher beschreiben. Sie ist die Ursache des Geruchs, wodurch man z. B. erkennt, dass eine leere Flasche vorher Wein enthalten hat, und ist nicht mit dem, gewissen Weinen eignen Geruch, dem sogenannten Bouquet derselben, zu verwechseln.

Der **Geschmack** des Weines hängt zum Theil vom Alkohol ab, aber Weine von verschiedenen Arten haben

gewöhnlich auch verschiedenen Geschmack, was von den, ausser dem Alkohol im Weine enthaltenen, anderen Bestandtheilen abhängt. Unzerstörter Zucker macht die Weine süss; ein eigenthümlicher Bestandtheil in den sogenannten Muscatellertrauben bleibt bei der Gährung unverändert und ertheilt dem Muscatwein seinen Geschmack; freie Weinsäure, saures weinsaures Kali, und, bei verdorbenen Weinen, Essigsäure machen den Wein sauer *). Im Allgemeinen werden die Weine auf der nördlichen Gränze für die Cultur der Weintrauben sauer, und in wärmeren Klimaten alkoholreicher oder, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, stärker.

Einige Weine werden, wenn sie noch vor beendigter Gährung auf Flaschen gefüllt werden, dadurch moussirend. Dies beruht darauf, dass das sich bildende Kohlensäuregas nicht entweichen kann, sondern in der Flüssigkeit zurückgehalten wird und beim Oeffnen der Flaschen mit Aufbrausen weggeht. Solche Weine werden in der Champagne und Bourgogne in Frankreich bereitet, und neuerlich hat man angefangen, Fabriken von moussirenden anderen Weinen anzulegen, die man künstlichen Champagner nennt. Da sich bei der Entwickelung des Kohlensäuregases noch eine kleine Menge Hefe abzusetzen fortfährt, so stellt man die Flaschen, nach der Angabe von Thénard, auf die Korke, und wenn sich die Hefe abgesetzt hat, so öffnet man sie nur gerade

*) Ehemals pflegte man mitunter die Säure im Weine durch hineingelegtes Blei wegzunehmen, wodurch etwas Bleizucker entstand, welcher den Wein süss machte. Die giftigen Wirkungen eines solchen bleihaltigen Weines gaben zur Ausmittelung von strengen Proben Anlass. Man fand eine solche in einer Auflösung von Schwefelcalcium in verdünnter Salzsäure oder Weinsäure, wodurch das Blei als Schwefelblei mit schwarzer Farbe niedergeschlagen wurde, während ein etwaiger Eisengehalt im Weine in der Salzsäure aufgelöst blieb. Von dieser Verfälschungsart hat man wohl heut zu Tage keine Beispiele mehr, und wenn Wein sauer zu werden anfängt, so nimmt man die Säure durch Einblasen weg, was so geschieht, dass man, mittelst eines Blasebalgs, Luft lange durch den Wein bläst. Dabei riecht die aus dem Weinfass kommende Luft nach Essig, und der Wein wird weniger sauer, aber schwächer. — Weine, welche in Folge der freien Säure im Traubensaft sehr sauer sind, werden kurz nach dem Auskeltern durch Zusatz von Kreide verbessert, wodurch weinsaurer Kalk niedergeschlagen wird.

so weit, als zur Austreibung der Hefe nöthig ist, worauf man den Kork wieder eindrückt und festbindet, und sich der Wein nun in den Flaschen klar erhält. — Man kann Wein künstlich mit Kohlensäuregas, auf dieselbe Art wie Wasser, imprägniren, und durch Einlegen von einer entzweigeschnittenen grossen Rosine in eine Flasche gewöhnlichen Weins und Zubinden des Korkes bekommt man öfters den Wein nach einigen Monaten moussirend.

Die Zusammensetzung des Weins ist, nach Farbe und Geschmack zu schliessen, verschieden. Die allgemeinen Bestandtheile aller Weine sind: Wasser, Alkohol, die den Weingeruch bedingende Aetherart, unzerstörter Zucker, Gummi, Extractivstoff, theils noch unveränderter von den Trauben her, theils durch die Gährung auf Kosten des Zuckers gebildeter, freie Essigsäure, saures weinsaures Kali, weinsauren Kalk, weinsaures Thonerde-Kali (vorzüglich in deutschen Weinen), schwefelsaures Kali und Kochsalz, zu welchen Bestandtheilen in den rothen Weinen noch Gerbsäure und rother Farbstoff kommt, welcher letzterer, nach Robiquet, soll krystallisirt erhalten werden können. — Die Verschiedenheit in den relativen Mengen dieser Bestandtheile, so wie die specifischen Verschiedenheiten im Extractivstoff u. dgl., machen die so mannigfaltigen Weinsorten aus.

Der Alkoholgehalt des Weins ist sehr verschieden, theils nach den verschiedenen Ländern und Klimaten, theils für dasselbe Land nach dem verschiedenen Boden, verschiedenen Sommern und verschiedener Behandlung der Trauben. Ich erwähnte, dass in wärmeren Klimaten der Wein stärker werde, weil der Traubensaft mehr Zucker und weniger freie Säure als in kälteren enthalte; auf gleiche Weise wird der Wein besser in warmen und trockenen Sommern, als in kühlen und feuchten. Man erhält einen stärkeren Wein, wenn die Trauben nicht eher gebrochen werden, als bis sie am Stocke schon so weit eingetrocknet sind, dass sie runzlich zu werden anfangen, oder wenn ein Theil Traubensaft bis zu grösserer Concentration abgedampft und dann dem nicht abgedampften Saft beigemischt wird (Sect, Vino secco, Ausbruch), oder wenn die Trauben auf Stroh ausgebreitet liegen gelassen werden, bis sie durch das Eintrocknen run-

zelig geworden sind (Vin de paille), oder wenn Traubenzucker, Rohrzucker oder brauner Syrup dem ausgepressten Traubensaft vor dem Gähren zugesetzt wird.

Der Alkoholgehalt des Weins ist von mehreren Chemikern untersucht worden, unter der Voraussetzung, dass die Quantität davon bei Wein von denselben Arten immer einigermaassen gleich sei. Folgende tabellarische Aufstellung von Weinen zeigt, nach den Versuchen von Brande, den verschiedenen Gehalt an Alkohol, letzteren im höchst concentrirten Zustand und in Procenten vom Volum der Flüssigkeit gerechnet:

| Wein | Alkohol |
|---|---|
| Portwein *) | 19,82 bis 24,95 |
| Madeira | 18,0 bis 22,61 |
| Constantia | 18,29 |
| Lacrymä Christi | 18,24 |
| Xeres (Sherry) | 17 bis 18,37 |
| Lissabon | 17,45 |
| Rother Madeira | 17,04 |
| Cap Madeira | 16,77 |
| Cap Muscat | 17,00 |
| Calcavello | 16,76 |
| Weisser Hermitage | 16,14 |
| Malaga | 15,98 |
| Roussillon | 15,96 |
| Syracusa | 14,15 |
| Rother Bordeaux | 12 bis 15,11 |
| Tinto | 12,32 |
| Bourgogne | 11 bis 12,32 |
| Graves | 11,84 |
| Weisser Champagner | 11,84 |
| Frontignan | 11,84 |

*) Ginjal, welcher den Alkoholgehalt der besten portugiesischen Weine untersucht hat, behauptet, dass kein einziger davon mehr als 13,6 Volum-Procent Alkohol von 0,825 spec. Gew. enthalte, was 13¹/₄ Proc. wasserfreien Alkohols entspricht. Was englische Chemiker darüber gefunden hätten, beruhe theils auf einem von den Weinhändlern gemachten Alkohol-Zusatz, theils vielleicht auch auf einer etwas zu hohen Berechnung des Alkohols in dem aus dem Wein erhaltenen Destillat.

| | | |
|---|---|---|
| Cote rotie | | 11,36 |
| Rheinwein | 8 | bis 13,31 |
| Rother Champagner | | 10,65 |
| Tokayer | | 10,46 |

Julia Fontenelle hat eine Vergleichung zwischen französischen Weinen angestellt und den Alkohol in Procenten vom Volum der Flüssigkeit angegeben, aber den Alkohol zu 19 Graden, d. h. solchen, der nur 49,1 Procent wasserfreien Alkohol enthält; ich will davon nur wenige herausheben:

| | |
|---|---|
| Rivesdaltes | 21,8 |
| Lapalme | 20,93 |
| Lunel | 18,10 |
| Carcassone | 17,22 |
| Frontignan | 16,90 |
| Bourgogne | 14,75 |
| Bordeaux | 14,73 |
| Champagne | 12,20 |

Man sieht daraus, dass Fontenelle's Versuche einen geringeren Alkoholgehalt gegeben haben, als die von Brande, was ohne Zweifel in den von beiden angewandten verschiedenen Bestimmungs-Methoden des Alkohol-Gehalts seinen Grund hat. Zur Erhaltung eines genauen Resultats ist es unstreitig am zweckmäsigsten, das Volum des abdestillirten Alkohols mit dem der ganzen Flüssigkeit zu vergleichen, und vermittelst des Alkoholometers die in dem Destillate enthaltene Alkoholmenge zu bestimmen. Zu diesem Behuf hat neuerlich Tabarié einen Apparat, ein sogenanntes Oenometer, erfunden, welches sich auf Folgendes gründet: Nachdem man das spec. Gewicht einer spirituösen Flüssigkeit, die keine Kohlensäure enthalten darf, bestimmt hat, lässt man sie bis zur Verflüchtigung alles Alkohols kochen, bringt sie dann durch Zumischung von Wasser auf ihr ursprüngliches Volum zurück, und bestimmt dann von Neuem ihre Dichtigkeit; aus dem Unterschied sieht man, wie viel man von der Zahl 1,000 abziehen muss, um das spec. Gewicht einer Flüssigkeit von gleicher Stärke zu haben, die aber nur aus Alkohol und reinem Wasser bestände, in welchem Falle die darin enthaltene Quantität von

Alkohol leicht aus der Dichtigkeit, vermittelst der weit unten folgenden Tabellen, zu finden ist.

Fabbroni suchte zu beweisen, dass der Wein nie fertig gebildeten Alkohol enthalte, und zur Stütze seiner Ansicht führte er an, dass man aus einem Gemische von Wasser und Alkohol, durch Zusatz von hinlänglich trockner Pottasche, selbst sehr kleine Mengen von Alkohol abscheide könne, was aber mit Wein nicht glücke. Er nahm daher an, dass sich der Alkohol erst bei der Destillation des Weines bilde; aber Brande zeigte, dass wenn der Extractivstoff des Weins zuerst durch basisch essigsaures Blei ausgefällt worde, der Alkohol dann durch Pottasche abgeschieden werden könne, und Gay-Lussac fand, dass man durch Schütteln mit fein geriebenem Bleioxyd, vor dem Zusatz von Pottasche, dasselbe bewirken könne, so wie auch, dass man bei gewöhnlicher Lufttemperatur, in einem luftleeren Destillationsapparat, mit künstlich abgekühlter Vorlage, aus Wein Alkohol gewinnen kann.

Alle übrigen Bestandtheile des Weins sind bekannt, *mit* Ausnahme seiner eignen Aetherart und der darin enthaltenen Säure, die ich hier beschreiben will.

*Oenanthsäure*, Acidum oenanthicum (von *οινον*, Wein, und *ανθος*, Blume). Sie ist von Liebig und Pelouze entdeckt worden und kommt im Wein vor gesättigt mit Aether zu der eignen Aetherart, deren ich schon oben als der Ursache des Weingeruchs erwähnte. Diese Aetherart wird, als eine Art Fuselöl, bei der Alkohol-Gewinnung aus dem noch mit Hefe gemengten Wein erhalten, der in den Weinländern nach dem Ablassen des geklärten Weins zurückbleibt und nur durch eine Destillation zu gut gemacht werden kann. Wenn der Alkohol umdestillirt wird und dem grössten Theil nach übergegangen ist, kommt ein durch dieses Fuselöl milchig gewordenes Wasser, auf welchem das Oel schwimmt, so dass es gesammelt werden kann. Wird diese ölartige Flüssigkeit, die aus einer chemischen Verbindung von Oenanthsäure mit Aether besteht, einige Zeit lang mit kaustischem Kali gekocht und das Alkali nachher mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigt, so wird die Oenanthsäure abgeschieden und begibt sich als ein Oel auf die Oberfläche der Flüssigkeit; nachdem man sie abgeschieden und zur

Befreiung von der sauren Lauge mehrere Male mit warmem Wasser gewaschen hat, trocknet man sie, entweder im luftleeren Raum über Schwefelsäure, oder dadurch, dass man Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium hineinlegt, welches davon nicht aufgelöst wird. Die so dargestellte Säure hat Oel-Consistenz, und ist ohne Farbe, Geruch und Geschmack, Bei + 13°,2 beginnt sie zu erstarren, wird undurchsichtig, weiss und butterartig. Ueber dieser Temperatur ist sie flüssig und wasserklar; sie röthet Lackmuspapier, ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation gibt sie zuerst Wasser, dann kommt ein Gemenge von Wasser und Oenanthsäure, und zuletzt bleibt bei + 260° eine Portion wasserfreier Oenanthsäure zurück, deren Wassergehalt mit der übrigen Säure überging. Diese Säure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur fest und schmilzt erst bei + 31°. Bei + 260° geräth sie in's Sieden und lässt sich überdestilliren, wobei der Siedepunkt allmälig bis zwischen + 293° und 295° steigt. Sie zersetzt sich dabei etwas und färbt sich. Nach **Liebig's** und **Pelouze's** Analyse *besteht* die undestillirte, wasserhaltige Säure aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 69,28 | — | 14 | — | 69,22 |
| Wasserstoff | 11,56 | — | 28 | — | 11,39 |
| Sauerstoff | 19,85 | — | 3 | — | 19,39 |

Die wasserfreie Säure besteht aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,01 | — | 14 | — | 74,71 |
| Wasserstoff | 12,18 | — | 26 | — | 11,33 |
| Sauerstoff | 13,81 | — | 2 | — | 13,96 |

Ihr Atomgewicht ist 1432,35, ihre Sättigungscapacität 6,98 oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt. Ihre theoretische Zusammensetzung dürfte mit $2\,C^7 H^{13} + 2\,O = {}^{14}_{26}\ddot{O}e$, die der wasserhaltigen Säure mit $\dot{H} + {}^{14}_{26}\ddot{O}e$ auszudrücken sein. Ich werde übrigens bei dem Aether Gelegenheit haben, die Verbindungsweise der Bestandtheile noch näher zu berühren.

Ob diese Säure in freiem Zustand in den Trauben enthalten sei, ist unbekannt. Sie kommt in so äusserst geringer Menge vor, dass dies wohl kaum auszumitteln sein wird.

Man könnte wohl annehmen, dass es der Fall sei und sie sich erst während der Gährung in Aether verwandele, allein Mulder fand bei einer Untersuchung des Fuselöls von Getreide-Branntwein, dass dieses Oel viel Oenanthsäure enthält, die sich durch Alkali ausziehen lässt und die Ursache der grünen Färbung ist, welche das Oel dadurch bekommt, dass die Oenanthsäure aus dem Kühlapparat Kupferoxyd aufnimmt und das gebildete Kupfersalz sich mit dem Fuselöl verbindet. Dieses ist, nach Mulder's Versuchen, ein Gemenge von einem eigenen flüchtigen Oel mit einer bedeutenden Menge Oenanthsäure-Aether. Wird das Fuselöl mit einer etwas concentrirten Lösung von Kalihydrat vermischt und destillirt, so geht das Fuselöl mit den Wasser- und Alkohol-Dämpfen über, und aus der rückständigen alkalischen Flüssigkeit bekommt man nachher sehr viel Oenanthsäure. (Das zur völligen Befreiung von Oenanthsäure zu wiederholten Malen mit Kali behandelte Fuselöl fand Mulder aus $C^{24} H^{34} O$ zusammengesetzt.) Daraus wird es wohl wahrscheinlich, dass die Oenanthsäure ein Product der Gährung sein könne und nicht der Traube angehöre, und dass dieses flüchtige Oel, welches nicht in dem Wein-Fuselöl enthalten ist, von dem zur Branntwein-Gewinnung angewandten Roggen herrühre.

Die Oenanthsäure bildet eigene Salze mit den Basen, aus denen sie mit Leichtigkeit die Kohlensäure austreibt. Diese Salze sind dadurch characterisirt, dass ihre Säure durch andere Säuren in Gestalt von Tropfen an der Oberfläche ausgeschieden wird, dass die Säure geschmack- und geruchlos, und bei + 13° butterartig, starr ist.

Um die Alkali-Salze zu bereiten, behandelt man die Säure mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali und zieht aus der eingetrockneten Masse das oenanthsaure Alkali mit Alkohol aus. Diese Säure bildet Verbindungen in verschiedenen Sättigungsstufen, und hat eine so grosse Neigung in mehr als einem Verhältniss saure Salze zu bilden, dass wenn man Metallsalze mit neutralem oenanthsaurem Kali oder Natron fällt, Niederschläge von gemischten Sättigungsstufen niederfallen und man selten oder nie bei zwei verschiedenen Versuchen diese Niederschläge von gleicher Zusammensetzung erhalten kann. Sie bildet 2, 3, 4 und selbst 5fach

oenanthsaure Salze. Ihre neutralen Salze mit Alkali reagiren alkalisch, aber die mit überschüssiger Säure sind ganz ohne Wirkung auf Lackmus. In Alkohol sind diese Salze im Allgemeinen löslich.

*Oenanthsaures Kali, zweifach*, $\dot{K}\,{}^{14}_{26}\text{Öe}^{2}$, schiesst in feinen, nach dem Trocknen seidenglänzenden Nadeln an, wenn eine warme Lösung von Kalihydrat bis zum Verschwinden aller alkalischen Reaction mit Oenanthsäure geschüttelt, und nach dem Abgiessen erkalten gelassen wird. Die Flüssigkeit enthält dann das neutrale Salz und reagirt alkalisch. Letztere ist nicht in trockener Form untersucht.

Das *Natronsalz*, $\dot{N}a\,\text{Öe}$, bildet, wenn es sich aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in Alkohol abscheidet, eine durchscheinende Gallerte.

Das *Bleioxydsalz* entsteht, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit Oenanthsäure schüttelt; es fällt dann ein saures Salz in weissen Flocken nieder, die in Wasser unlöslich sind, beim Erwärmen aber darin schmelzen. In Alkohol ist es löslich und aus einer in der Wärme gesättigten Lösung krystallisirt es. Oenanthsaures Natron fällt aus einer Lösung von Bleizucker ein saures Salz, welches aus 2 At. Basis und 3 At. Säure besteht.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\,\text{Öe}$, das neutrale, fällt mit grüner Farbe nieder beim Vermischen von neutralem oenanthsaurem Natron mit essigsaurem Kupferoxyd. Wird dagegen eine Lösung des letzteren Salzes mit Oenanthsäure geschüttelt, so entsteht ein saures Salz, welches sich nicht löst, aber in warmem Wasser schmilzt. In Alkohol ist es löslich und krystallisirt daraus. Wird das in warmem Wasser geschmolzene Salz nach dem Erkalten gepulvert und mit Alkohol gekocht, so nimmt dieser ein Salz auf, welches aus 2 At. Basis und 3 At. Säure besteht, und sich beim Erkalten absetzt. Was ungelöst bleibt, ist basisch; wie basisch es aber durch wiederholtes Kochen mit Alkohol werden kann, ist nicht untersucht.

Das *Silberoxydsalz*, erhalten durch wechselseitige Zersetzung mit neutralen Salzen, ist ein weisser flockiger Niederschlag, und besteht aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Säure.

*Beerenweine* sind gegohrene, wie Wein behandelt Beerensäfte. Diese enthalten gleichwohl niemals so viel Zucker, dass der aus ihnen gewonnene Wein spirituös genug wird; man setzt daher dem Beerensafte Rohrzucker bis zu ein Pfund auf die Flasche, zu, und lässt ihn damit gähren. Geschieht die Gährung auf Kosten des im Safte natürlich enthaltenen Gährungsstoffs nicht vollständig, so setzt man, wenn in der Flüssigkeit, ungeachtet sie noch süss schmeckt, die Gährung aufhört, eine kleine Portion Bierhefe zu. Nach beendigter Gährung wird der klare Wein auf hölzerne, damit ganz anzufüllende Gefässe gebracht, und nach Verlauf von 3 bis 6 Monaten auf Flaschen gefüllt. Man kann auf diese Weise ganz starken und alkoholhaltigen Wein erhalten; aber die in unsern Beeren gewöhnlich enthaltene Menge freier Säure macht diese Weine weniger angenehm, und bewirkt, dass sie, in einiger Menge genossen, immer einen nachtheiligen Einfluss auf den Magen äussern. Die besten Weine dieser Art erhält man von schwarzen Johannisbeeren (*Ribes nigrum*) und Faulbaumbeeren (*Prunus Padus*). Nach der Untersuchung von Brande, enthielt ein in England bereiteter Wein von schwarzen Johannisbeeren 19, und ein Stachelbeerwein 11 Procent wasserfreien Alkohol. Man bereitet auch Wein von Stärkezucker, indem man diesen in Wasser auflöst und durch Zusatz von Hefe in langsame Gährung versetzt. Die auf diese Weise sich bildende spirituöse Flüssigkeit hat im Geschmack mit Madeirawein Aehnlichkeit, und überhaupt kann man durch Zusatz von verschiedenen Stoffen, Weine dieser Art von verschiedenem Geschmack erhalten. Ich bin überzeugt, dass ihre Bereitung mit der Zeit in denjenigen Ländern, deren Boden und Klima sich für den Weinbau nicht eignet, ganz allgemein werden wird.

## Bier.

Die verschiedenen Arten von Bier sind, mit Hopfenextract versetzte, Infusionen von Malz, die als Getränk noch allgemeiner als Wein gebraucht werden, zumal in Ländern wo die Weinrebe nicht wächst.

Ich erwähnte schon oben, dass Malz geschrotene Gerste

ist, die nach dem Hervortreten des Keims durch Trocknen getödtet ist. Ich habe bereits im Bd. VI. pag. 467 erwähnt, dass sich bei dem Keimen Diastas bildet, welches die Eigenschaft hat, die Stärke im Getreide in Zucker zu verwandeln. Ein Theil dieses Vorganges hat schon während des Keimens selbst statt gefunden. Der grösste Theil von noch übrig gebliebener Stärke wird hernach in Zucker verwandelt, wenn das Malz mit Wasser von ungefähr + 60° ausgezogen wird.

Die Malz-Infusion wird Würze genannt. Sie wird, je nach Behuf, von ungleicher Stärke gemacht. Man fängt damit an, grob zermahlenes Malz, Malzschrot, zuerst mit lauem Wasser, und darauf mit warmem Wasser zu übergiessen, so dass das Ganze zuletzt eine Temperatur von + 75° bis 80° bekommt. Die Masse wird während dessen wohl umgerührt und dann einige Stunden lang stehen gelassen. Dabei fährt die Umwandelung der Stärke in Gummi und Zucker fort, und die Süssigkeit der Flüssigkeit nimmt ganz merklich zu. Das Aufgelöste wird dann von dem ungelösten Theile abgezapft und die Flüssigkeit gekocht, wobei aller weiterer Einfluss des Diastas vernichtet wird. Wird daher dieses Kochen zu früh vorgenommen, so wird das Bier reich an Stärkegummi, aber nicht spirituös genug, aus dem Grunde, weil nur der Zucker zu Weingeist gährt, sich aber dann zu wenig Zucker bilden konnte. Das Kochen darf daher nicht eher vorgenommen werden, als bis man findet, dass die Süsse der Würze nicht mehr zunimmt. Um die Neigung, sauer zu werden, welche sehr oft bei Auflösungen eintritt, die Stärkegummi enthalten, zu verhindern, setzt man bei diesem Kochen Hopfen zu, wodurch die Würze einen aromatisch bitteren Geschmack bekommt. Sie muss, wenn die Operation im Grossen geschieht, schnell bis zu der Temparatur abgekühlt werden, wobei die Hefe zugesetzt wird, und die ungefähr + 22° ist, weil sie sonst während eines langsamen Abkühlens in bedeutendem Grade sauer zu werden anfängt. Sie wird darauf vermittelst Hefe in Gährung versetzt, wobei man ihren Wärmegrad unverändert zu erhalten sucht. Wenn die Gährung fast beendigt ist, wird die Flüssigkeit auf Fässer gezapft, worin die letzte Gährung vor sich geht und die Flüssigkeit sich klärt. Wird

sie hierauf, kurz zuvor, ehe noch alle Gährung aufgehört hat, auf Flaschen gefüllt und diese verkorkt, so wird die Flüssigkeit moussirend und als Getränk weit angenehmer und erfrischender.

Ist die gegohrene Flüssigkeit sehr concentrirt, so wird sie Doppelbier genannt und enthält von 5 bis 8 Procent wasserfreien Alkohol. Mehr verdünnt bekommt sie den Namen Dünnbier. Letzteres wird theils unmittelbar so dünn gebraut, theils auf die Art gemacht, dass man starkes, am besten aufgekochtes und wieder erkaltetes Bier mit Wasser verdünnt. Es enthält von 2 bis 4 Procent Alkohol.

Porter, der in grosser Menge vorzüglich in England gebraut wird, ist ein Bier, zu dessen Bereitung man ausgezeichnet guten Hopfen und, ausser gewöhnlichem Malz, eine gewisse Portion von Malz anwendet, welches bei einer so hohen Temperatur getrocknet ist, dass es angebrannt schmeckt, ohne inwendig braun auszusehen. Der starke und moussirende Porter, der Brown-Stout der Engländer, enthält, nach Brande, 6⅓ Proc. wasserfreien Alkohol, während der schwächere Porter, ihr Table-Beer, nicht mehr als 3,89 Proc. enthält *). Ure behauptet, wahrscheinlich mit Unrecht, dass der in England für den Verkauf in das Ausland gebraute Porter mit Bestandtheilen von Opium versetzt werde, und in Frankreich hat man vermuthet, dass die unter dem Namen Morphin von England aus verschrieben werdenden grossen Mengen von Strychnin dazu verwendet werden, dem Porter einen bitteren Geschmack zu geben, wodurch ein Theil des theuren Hopfens erspart werde. Die Quantität von Strychnin, die darin aufgelöst werde, sei übrigens so klein, dass es dem Porter keine andere Eigenschaft, als den vermehrten bitteren Geschmack ertheile.

*) In Russland wird, unter dem Namen Qvaas, ein Getränk bereitet, indem man 9 Th. Roggenmehl mit 1 Th. ungetrocknetem Roggenmalz und Wasser zu einem Brei vermischt und dies einige Tage lang an einem warmen Ort, z. B. in einem erkaltenden Backofen stehen lässt. Die Masse wird dabei ganz süss. Hiervon wird nun eine klare Würze bereitet, die auf Fässer gezapft und durch Zusatz von Hefe in eine langsame, oder, wie man es nennt, kalte Gährung versetzt wird, nach deren Beendigung das Getränk fertig ist.

Die aus Malz und Hopfen bereiteten Getränke enthalten, ausser Wasser und Alkohol, Lupulin (Bd. VI. Humulus), Stärkegummi, Zucker, Pflanzenleim, braunen Extractivstoff, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, die in freier Phosphorsäure und Essigsäure aufgelöst sind. Bei Zusatz von Ammoniak werden diese Erdsalze in grosser Menge aus starkem Bier und Porter gefällt; beim Abdampfen hinterlassen diese Getränke gewöhnlich einen braunen, klebrigen Syrup oder eine extractähnliche Masse, deren Menge sehr bedeutend ist, weshalb sie auch in so hohem Grade nährend sind.

Vom Bier hat man mehrere Analysen angestellt, um den procentischen Gehalt seiner Bestandtheile zu bestimmen, allein diese sind natürlicherweise verschieden, je nach den verschiedenen Vorschriften, die man bei der Bereitung befolgt hat. Das spec. Gewicht ist ebenfalls ungleich und variirt zwischen 1,03 und 1,07; es beweist nichts in Betreff des Alkoholgehalts, denn ist mehr Malz zugesetzt worden, so kann man hohes spec. Gewicht und grösseren Alkoholgehalt haben, als wenn weniger Malz angewendet wird, ausser dass man in letzterem Falle, wenn die Zuckerbildung oder die Gährung unvollständig vor sich gegangen sind, grösseres spec. Gewicht und nur geringen Alkoholgehalt bekommen kann. Das stärkste englische Burton Ale kann, dem Volumen nach, bis zu 8 Procent Alkohol enthalten. Im Allgemeinen enthält gutes Doppelbier zwischen 3,5 und 4,5 Volum-Procente wasserfreien Alkohol, sogenanntes Dünnbier aber nur zwischen 1,5 und 2,5 Proc. Die Menge des nach dem Abdampfen von Bier bleibenden Extractes variirt zwischen 4 und 8 Proc. Beträgt es weniger als 4 Proc., so verräth dies einen zu geringen Zusatz von Malz, und darf nicht bei solchen mit Malz bereiteten Biersorten vorkommen, die zum Verkauf bestimmt sind. Wackenroder hat in allem Malzbier eine Portion Pflanzeneiweiss gefunden, welches beim Einkochen coagulirt erhalten wurde und zwischen ¼ und ¾ Proc. vom Gewicht des Biers betrug. Wird der Rückstand von eingedampftem Bier verbrannt, so bleibt eine Asche, deren löslicher Theil hauptsächlich aus phosphorsaurem Kali, gemengt mit sehr wenigem schwefelsaurem und kohlensaurem, nebst Chlorkalium, besteht. Das Unlösliche ist phosphorsaure Kalk- und Talkerde mit ein wenig Kieselerde.

In neuerer Zeit hat man angefangen, Bier aus Honig, Stärkezucker, braunem Syrup oder Rohrzucker zu branen, indem man diese Substanzen in Wasser auflöst, mit Hopfen kocht und dann in Gährung versetzt. Diese Arten von Bier sind öfters von angenehmerem und erfrischenderem Geschmack als Malzbiere, und werden von Personen mit schwachem Magen oft besser vertragen. Ihr spec. Gewicht ist sehr niedrig, und beim Abdampfen hinterlassen sie nichts Anderes, als Hopfenextract und ein wenig nnzerstörten Zukker. Anch halten sie sich besser und gerathen nicht so leicht in Essiggährung.

Fuchs hat eine Prüfungs-Methode des Biers vorgeschlagen, die sich angeblich leicht und rasch anstellen lässt. Nach seiner Vorschrift soll man eine gewogene Quantität Bier so lange der Destillation unterwerfen, bis Alkohol und Kohlensäure ganz weggegangen sind. Der Rückstand wird von Neuem gewogen. Es wird dann eine kleinere Menge davon genommen, abgewogen und in einem graduirten Glasrohr zu abgewogenem chemisch reinem Kochsalz gemischt, dessen Menge grösser als die der Flüssigkeit sein, und mehrere der auf dem Glasrohr befindlichen Abtheilungen einnehmen mnss. Damit wird nun die Flüssigkeit so lange geschüttelt, als noch eine Volum-Verminderung des Salzes zu bemerken ist. Wenn das Gewicht des Salzes bekannt ist und man sein erstes Volumen mit dem zuletzt bleibenden vergleicht, so kann man daraus das Gewicht des ungelösten und also die Menge des in der Flüssigkeit aufgelösten schliessen. Diese enthält 36 mal so viel Wasser, als das aufgelöste Kochsalz wiegt. Zieht man dieses Gewicht des Wassers vom Gewicht der in das Rohr gegossenen Flüssigkeit ab, so bekommt man das Gewicht der darin aufgelöst gewesenen Extractivstoffe. Der Alkoholgehalt des Destillats wird, nachdem das Kohlensäuregas abgedunstet ist, aus dem spec. Gewicht nach den weiter unten mitzutheilenden Tabellen berechnet. Bei aller Achtung für den Erfinder dieser Untersuchungsmethode muss ich mir doch erlauben zu bemerken, dass zur quantitativen Bestimmung der Extractivstoffe wohl keine Methode so leicht und zugleich so sicher auszuführen sein dürfte, als das Verfahren, in einer gewogenen Schale oder einem Platintiegel eine kleine Portion vom

vom Bier abzuwägen, im Wasserbade verdunsten zu lassen, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet, und dann auf der Wage das Gewicht des Rückstandes zu bestimmen.

## Aepfelwein und Meth.

**Aepfelwein** oder **Cider** wird eine gegohrene Flüssigkeit genannt, die vorzüglich im nördlichen Frankreich und einigen Gegenden von Deutschland das allgemeine Getränk des Volkes ausmacht. Er wird von reifen Aepfeln, wenn auch nicht immer den besseren Sorten, bereitet, indem dieselben zerquetscht und ausgepresst werden. Der ausfliessende Saft wird in Fässern im Keller zur Gährung stehen gelassen, die oft erst im Monat März eintritt; nachdem sie eine Zeit lang angehalten, wird die Flüssigkeit häufig auf Flaschen gefüllt und verkorkt und wird dadurch moussirend. — Die ausgepresste Aepfelmasse wird gewöhnlich noch mit kochendheissem Wasser übergossen und noch einmal ausgepresst, wodurch man eine geringere Sorte Aepfelwein erhält.

Durch gleiche Behandlung von Birnen wird der Birnwein, Poiréo oder Perry, gewonnen, der gewöhnlich durch die Kerne einen weniger angenehmen Beigeschmack hat.

**Meth**, welcher den Wein der ältesten Vorfahren der Schweden ausmachte, wird bereitet, indem man 1 Th. Honig in 2½ Th. kochenden Wassers auflöst, mit verschiedenen aromatischen Stoffen, wie Gewürznelken, Muskatblüthen u. a. und einer Portion Malzschrot versetzt, und durch ein hineingelegtes Stück geröstetes Brod, welches zuvor in Bierhefe getaucht worden ist, in Gährung versetzt. Der scandinavische Meth enthielt gleichwohl nicht die eben genannten Aromata, sondern soll eine Infusion von getrockneten Schlüsselblumen (Primula veris), welche mit Honig versetzt in Gährung gebracht wurde, gewesen sein.

## Branntwein.

Mehrere gegohrene Flüssigkeiten werden nur zu dem Endzweck bereitet, um daraus den Alkohol abzuscheiden, wobei man keine Rücksicht auf solche Einmengungen nimmt,

welche die gegohrene Masse, so wie sie ist, zum Geniessen unbrauchbar machen. Solche sind die sogenannten Branntweinmaischen.

Der Branntwein wird theils aus Getreide, theils aus Kartoffeln gewonnen, welche letztere nun am Allgemeinsten dazu angewendet werden.

*Getreide-Branntwein.* Hierzu können die gewöhnlichen Getreidearten gebraucht werden; der Waizen gibt am meisten, und der Hafer am wenigsten. Roggen und Gerste werden am Allgemeinsten, und gewöhnlich gemengt, angewendet. Zuweilen nimmt man ein Gemenge von Roggen, Gerste und Hafer. Auf 7 Th. gemengtes Getreide setzt man 1 Th. Gerstenmalz. Die gemengte Masse wird zu einem groben Pulver gemahlen, welches man Schrot nennt. Es darf nicht in Mehl verwandelt werden, weil es sich in Vermischung mit Wasser so leicht zusammenklumpt. Dieses Schrot wird hierauf einer Reihe von, bestimmte Zwecke beabsichtigenden, Operationen unterworfen, die sich unter folgenden einbegreifen lassen: a) das Einteigen, welches eigentlich in der gleichförmigen und vollständigen Befeuchtung besteht. Es wird so gemacht, dass man zuerst kaltes und darauf kochendheisses Wasser in einen Bottich schüttet*), so dass die Temperatur des Wassers ungefähr + 38° wird. Dann bringt man unter beständigem Umrühren das Schrot in dieses Wasser, dessen Volum ungefähr gleich oder etwas geringer sein kann mit dem des Getreides, wovon das Schrot gemacht wurde. Die Masse wird nnn lange und kräftig umgerührt, so dass das Ganze eine etwas steife teigartige Masse bildet. Klumpen werden mit Sorgfalt zerrührt, was besser geht, wenn die Masse nicht zu dünn ist.

*) Dubrunfaut behauptet, dass man bei dem gewöhnlichen Einmaischen in Holland ungefähr 1/3 Branntwein mehr, als in anderen Gegenden bekomme, aus dem Grunde, weil man dazu ein sehr kalkhaltiges Brunnenwasser, statt des gewöhnlichen See- oder Flusswassers, anwendet. Wenn dies gegründet ist, was man aber wohl nicht ohne bestätigende Versuche annehmen darf, so könnte eine Handvoll fein geriebener Kreide, in die Maische geworfen, denselben Nutzen bewirken, der darin bestehen würde, dass der Kalk die Essigsäure sättigte, die sich bei der Gährung bildet und zu weiterer saurer Gährung disponirt.

Was nicht zerrührt wird, geht nicht in Gährung und ist also für die Branntweingewinnung verloren. b) Das Einmaischen. Nachdem die Masse nun gleichförmig benetzt ist, wird ihr nach und nach, und unter beständigem Umrühren, kochend heisses Wasser zugemischt. Die Menge desselben ist im Allgemeinen unbestimmt und richtet sich sehr nach der Grösse der Destillirapparate. Man gibt der Masse eine Temperatur von + 60°, und nachdem sie wohl unter einander gemengt ist, wird sie eine halbe Stunde lang ruhig stehen gelassen. Bei dieser Operation wird die Zuckerbildung aus der Stärke durch den Einfluss des Diastas im Malz eingeleitet, und auf der Vollständigkeit dieser Zuckerbildung beruht im Ganzen das Resultat der Operation. Darauf wird die Masse wieder von Neuem umgerührt und dies von Zeit zu Zeit wiederholt; man hat aber keine bestimmte Regeln für die zur Beendigung dieser Operation am besten sich eignende Zeit; die Erfahrung hat gezeigt, dass bei langer Fortsetzung derselben Essiggährung eingeleitet und die Masse sauer wird, so dass, was man auf der einen Seite zu gewinnen glaubte, auf der anderen verloren ging. c) Die Abkühlung ist aus diesem Grunde nothwendig, sobald die Masse so süss, wie sie werden kann, geworden ist. Dies geschieht nach 3 bis 4 Stunden, oder sobald die Temperatur bis auf ungefähr + 40° gesunken ist, durch Zusatz von kaltem Wasser (das Stellen). Sobald hierdurch die Temperatur bis auf ungefähr + 25° bis 22° gefallen ist, folgt d) die Einmischung von Hefe. Dabei muss die richtige Qualität und Quantität derselben beobachtet werden. Im Allgemeinen rechnet man auf jede Hundert Pfund Schrot vier Pfund gute Hefe. Nach Zusatz der Hefe wird wieder eine Viertelstunde lang gut umgerührt. Darauf bedeckt man den Bottich mit einem genau schliessenden Deckel, dessen Undichtigkeiten wohl das Entweichen des sich bildenden Kohlensäuregases zulassen, der aber doch die Luft verhindert, sich mit dem im Bottiche befindlichen Kohlensäuregase auszuwechseln. Hierbei ist es oft nöthig, die Fugen des Deckels mit Lehm zu verschmieren. Kann die Luft mit der gährenden Masse in Berührung kommen, so wird Sauerstoff aufgesogen und ein Theil des gebildeten Alkohols durch Essiggährung zerstört. Die Gährung dauert gewöhnlich gegen

48 Stunden, doch ist dies nach der Temperatur der umgebenden Luft und nach der ungleich guten Beschaffenheit der angewandten Materialien verschieden. Man rechnet darauf, dass sie nach 36 Stunden ihr Maximum erreicht habe und während der folgenden 12 Stunden abnehme und aufhöre. Nach beendigter Gährung nimmt man sogleich e) die Destillation oder Abscheidung des Alkohols aus der Masse vor.

*Kartoffel-Branntwein.* Die Kartoffeln müssen zuerst gekocht werden, was gewöhnlich durch den Dampf von kochendem Wasser geschieht, und darauf werden sie zerrieben. Letzteres pflegt zwischen zwei Walzen zu geschehen, wobei aber nicht selten viel Kartoffelmasse zusammenklumpt und dann nicht in Gährung geht. Siemens, welcher sich viel mit dieser Art Branntwein zu brennen beschäftigt hat, glaubt gefunden zu haben, dass wenn man die gekochten Kartoffeln erkalten lässt, sie sich nicht mehr so gut zermahlen lassen. Er hat daher eine Einrichtung getroffen, wodurch das Zermahlen in demselben Gefässe geschieht, worin die Kartoffeln durch den Dampf gekocht werden. Der Mechanismus davon ist ein horizontales eisernes Kreuz, auf dessen oberer Seite kleine 1½ Zoll lange Messer in kleinen Abständen von einander sitzen. Das Kreuz wird durch eine Schraube in Bewegung gesetzt, welche dasselbe zugleich horizontal und auf und ab dreht, und so werden die Kartoffeln zerschnitten. Aber die Hauptsache bei dieser Zerkleinerung liegt wohl in dem Umstand, dass Siemens auf jede Tonne (zu 63 schw. Kannen) Kartoffeln eine Auflösung von ¼ Pfund calcinirter Pottasche setzt, die durch 1¼ Pfd. gebrannten Kalk kaustisch gemacht und von dem Kalk abgeseiht worden ist. Die Ursache, warum die Stärke in den Kartoffeln beim Kochen nicht zu Kleister aufgelöst wird, liegt darin, dass die Stärke von geronnenem Pflanzeneiweiss umschlossen ist. Diese Aggregation wird durch das Kali zerstört, welches das Pflanzeneiweiss auflöst und die Stärke frei lässt, die sich dabei in der Flüssigkeit auflöst. Auf diese Art bekommt man eine halbklare schleimige Brühe, die, wenn sie nicht bald in eine schleunig fortfahrende Essiggährung kommen soll, sogleich mit Eis abgekühlt oder in ein mit kaltem Wasser umgebenes kupfernes Gefäss gegossen werden

muss. Diese Auflösung kann für sich nicht in Weingährung übergehen; sie wird deshalb mit einer Maische von 1/5 bis 1/4 vom Gewicht der Kartoffeln Gerstenmalz gut, und gerade dann vermischt, wenn diese Maische eben kalt geworden ist, worauf die gemengte Masse, durch Einpumpen von Wasser oder Einlegen von Eis, bis zu + 25° abgekühlt wird; dann setzt man die Hefe zu und rührt die Masse damit um. Diese Maische gährt vortrefflich und giebt viel und gute Hefe, wozu das im Alkali aufgelöste Pflanzeneiweiss der Kartoffeln, das beim Sättigen des Alkali's mit Kohlensäure frei wird, wahrscheinlich hauptsächlich beiträgt. Auch hier muss der Gährbottich gut bedeckt sein. Der Vortheil dieser Auflösungsmethode von Siemens besteht darin, dass nicht allein das Pflanzeneiweiss vom Alkali aufgenommen wird, sondern auch die stärkehaltige Pflanzenfaser, wodurch also Alles, was in den Kartoffeln enthalten ist, nur die Schale ausgenommen, in die erhaltene Brühe übergeht. Bei der Einmengung der Maische wird, durch den Einfluss des Diastas im Gerstenmalz, die Kartoffelstärke in Zucker umgewandelt. Nach beendigter Gährung wird der Branntwein abgezogen.

Die Destillation dieser beiden Arten von so erhaltenem Branntweingut geschieht auf dieselbe Weise, und bezweckt also, den gebildeten Alkohol abzudestilliren. Da die Flüssigkeit nicht allein mit neu gebildeter Hefe, sondern auch mit einer Menge von unaufgelösten Theilen vom Schrot gemengt ist, die sich zu Boden setzen und anbrennen können, so muss die Flüssigkeit beständig umgerührt werden, bis sie in's Kochen kommt, wo dann die fortwährend aufsteigenden Gasblasen die Flüssigkeit in Bewegung erhalten. Bei gewöhnlichen Brennapparaten geschieht dies sehr einfach auf die Art, dass der Kessel offen gelassen und die Masse mit einem Stab umgerührt wird, bis sie zu kochen anfängt, worauf man den Helm aufsetzt und verklebt; aber hierdurch dunstet nicht unbedeutend Alkohol weg. Man hat daher die Verbesserung gemacht, dass man vermittelst eines Umrührers, der durch das Centrum des Helms geht und sich am Boden des Kessels in ein Kreuz endigt, die Masse in einer gleichförmigen Bewegung erhalten und das Anbrennen verhindern kann, nachdem schon der Helm aufgesetzt ist.

Wird dies versäumt, so erleidet ein Theil der auf dem Boden liegenden ungelösten Substanzen eine trockne Destillation, brennt sich braun und bildet ein brenzliches Oel, wovon ein Theil mit dem Alkohol übergeht, der davon Geschmack und Geruch annimmt, verdorben wird, und den man daher angebrannt nennt.

Die Art der Destillation selbst kann sehr mannigfach sein, aber der Hauptsache nach zerfällt sie in zwei Methoden. Die eine besteht darin, dass aus dem Branntweingut eine sehr schwache alkoholhaltige Flüssigkeit abdestillirt wird, die nachher durch eine zweite Destillation eine stärkere oder den sogenannten Branntwein giebt. Bei der anderen dagegen sind solche Vorrichtungen getroffen, dass man gleich anfangs einen weniger wasserhaltigen Weingeist bekommt, den man nachher durch Verdünnung mit Wasser zu Branntwein macht.

Der Apparat für die gewöhnliche Methode und die Art, die ganze Operation vorzunehmen, soll im letzten Theile dieses Werks beschrieben werden. Das Destillat, welches aus dem gegohrenen Branntweingut erhalten wird, heisst Lutter. Sein spec. Gewicht ist von 0,991 bis 0,977, und er enthält von 5 bis 17 Procent von seinem Volum wasserfreien Alkohol, je nachdem die Maische mit mehr oder weniger Wasser angemacht worden war. Ausser dem Alkohol enthält dieser Lutter meistens auch etwas Essigsäure und Fuselöl (Th. VI. p. 609.). Er wird einer zweiten Destillation unterworfen, und dabei geht nun die alkoholreichere Flüssigkeit, der eigentliche Branntwein, über. Der zuerst übergehende Theil ist sehr stark und wird Vorlauf genannt ;dann nimmt der Alkoholgehalt beständig ab und der Fuselgehalt zu, so dass zuletzt, wenn man die Destillation fortsetzt, nur ein milchigtes Gemische von Fuselöl und Wasser übergeht. Es ist aber am besten, die Destillation nicht zu weit zu treiben und lieber beim nächsten Einmaischen die in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit anstatt einer gleichen Menge Abkühlungswassers anzuwenden. Als ein Mittelverhältniss rechnet man 3⅚ Berl. Quart 6 gradigen Branntwein (d. i. 1,654 Quart wasserfreien Alkohol) von jedem Lispfund Getreidemaische zu bekommen, und man hat selbst Beispiele, dass 4½ Quart erhalten wurden. Von Kartoffeln rechnet

man, auf eine Tonne von 63 Kannen, 9 Kannen 6 gradigen (49,5 procentigen) Branntwein (d. i. 4,41 Kannen wasserfreien Alkohol) *).

Die bei der ersten Destillation in der Blase zurückbleibende Masse wird Branntweingespühl genannt. Sie enthält nur eine Auflösung von Extractivstoff, von Pflanzenleim und Eiweiss, und von unzerstörter Stärke in Wasser und Essigsäure, welche letztere sich in der Maische durch Essiggährung bildet, der sich nie völlig vorbeugen lässt, und mit dieser Auflösung sind die Hülsen der Getreidekörner und ungelöste Portionen von Pflanzenleim und Eiweiss eingemengt. Für die Landwirthe ist diese Masse als Viehfutter von Wichtigkeit; das Vieh verliert indessen nicht selten durch die Säure in diesem Getränk die Zähne. — Die nach der zweiten Destillation in der Blase zurückbleibende Flüssigkeit enthält Fuselöl, Essigsäure und eine geringe Menge Alkohol.

Die andere Art der Branntwein-Destillation, welche zum Endzweck hat, gleich zum erstenmal einen weniger wasserhaltigen Alkohol oder Spiritus zu bekommen, gründet sich auf zwei Umstände, nämlich 1) den Alkoholgehalt in der Maische zu concentriren, und 2) erst bei einer höheren Temperatur, so viel als möglich ist, von den Dämpfen zu condensiren, und darauf den dampfförmig bleibenden Theil in eine gewöhnliche, mit kaltem Wasser umgebene Kühlgeräthschaft zu leiten und darin zu flüssigem Spiritus zu condensiren. Die Geräthschaft, die nach meiner Meinung am vollkommensten diesem Endzweck entspricht, ist die von Pistorius erfundene, oder der sogenannte Pistoriussche Apparat, der nun auch bei uns in Schweden in Gebrauch gekommen ist. Er besteht eigentlich aus zwei Blasen, einem Maischwärmer und zwei Kühlanstalten. Eine von diesen Blasen steht über der Feuerstätte. Die Dämpfe werden daraus in die zweite geleitet, welche durch die Condensirung der Dämpfe bald heiss wird, wodurch sich der Alkoholgehalt beider in dieser ansammelt, die dann eine weit alkoholreichere Flüssigkeit enthält; bei der Temperatur, die durch die

*) 1 schwed. Kanne = 2¼ Berliner Quart.

Condensirung der Dämpfe darin entsteht, giebt diese Flüssigkeit Alkohol und Wasser in Dampfgestalt ab, aber ersteren in einem weit grösseren Verhältniss gegen das Wasser, als es bei der ersten Blase möglich war. Dass aller Alkohol aus der über dem Feuer stehenden Blase ausgetrieben ist, erkennt man daran, dass man eine Ableitungsröhre öffnet, welche die Dämpfe in einen kleinen neben der Blase stehenden Kühlapparat leitet, und prüft, ob die abfliessende Flüssigkeit dasselbe spec. Gewicht wie destillirtes Wasser hat; man lässt dann das Viehgetränk heraus und füllt die Blase mit der Flüssigkeit der zweiten, worauf die leere Blase mit neuer Maische gefüllt wird, die zuvor in einem dritten Gefässe, dem Maischwärmer, durch die Dämpfe der zweiten Blase, die das Gefäss durchströmen, ohne unmittelbar mit der darin enthaltenen Flüssigkeit in Berührung zu kommen, erwärmt worden ist. Da alle diese Flüssigkeiten schon zuvor, nahe bis zu der Temperatur gekommen sind, welche sie bei der Destillation bekommen sollen, so fängt das Kochen und die Destillation in wenigen Augenblicken wieder an. Die Dämpfe aus der zweiten Blase gehen zuerst durch den Maischwärmer, worin sie die kalte Maische erwärmen, kommen dann in einen Kühlapparat, worin sie von warmem Wasser abgekühlt werden, und alles, was sich in diesem condensirt, wird wieder in die Blasen zurückgeführt, weil es Alkohol enthält. Zuletzt gehen die Dämpfe in das kalte Kühlfass, worin sie condensirt und als Spiritus von 0,88 bis 0,90 spec. Gewicht ausfliessen; ersterer zu Anfang, letzterer zu Ende einer jeden erneuerten Operation.

Dieser Apparat ist etwas zusammengesetzt und deshalb theurer als die gewöhnlichen, was aber durch seine Vortheile vielfach wieder eingebracht wird; denn 1) kann man damit in einer gleichen Zeit eine grössere Menge Branntwein brennen; 2) wird die gebundene Wärme der Dämpfe zur Erhitzung und Destillation neuer Massen verwendet, wodurch man viel Brennmaterial erspart; 3) verliert man weniger von dem gebildeten Alkohol, weil der Rückstand besser ausgekocht wird, und man die Destillation des Lutters nicht nöthig hat, wobei oft 10 bis 15 Proc. Verlust an Alkohol zu rechnen sind; 4) bleibt das meiste Fuselöl zurück, weil die Temperatur in der zweiten Blase so niedrig ist, und weil ein

guter Theil des mit übergehenden Oels wieder im Maischwärmer condensirt wird. Die erste Veranlassung zu dieser Art von Destillationsapparat wurde von einem französischen Destillateur, E. Adam in Montpellier, gegeben; er wurde nachher auf mehrfache Weise bis zu dem Apparat von Desrosnes abgeändert, bei welchem die Maische beständig oben ein- und unten abdestillirt ausfliesst, wobei er einen concentrirten Spiritus von oben erwähntem spec. Gewicht und bisweilen einen noch alkoholreicheren gab. Aber es liegt ganz ausser meinem Zweck, hier eine ausführliche Beschreibung von Apparaten zu geben.

*Branntwein aus anderen Stoffen.* In den Weinländern destillirt man den schlechtern Wein und auch die ausgepresste Traubenmasse, nachdem man sie, mit Wasser gemengt, hat gähren lassen. Dieser Branntwein enthält weniger Fuselöl und dasselbe von weniger unangenehmem Geschmack (Th. VI. 612.). Er wird Franzbranntwein genannt.

Branntwein, der aus der bei der Zuckerbereitung erhaltenen braunen Melasse (Th. VI. 412.) gewonnen wird, indem man dieselbe nach der Verdünnung mit Wasser in Gährung versetzt und abdestillirt, heisst Taffia oder Rataffia. Eine stärkere Art von Branntwein ist der Rum, der von den bei der Zuckerraffinerie erhaltenen Syrupen gewonnen wird. Aus reifen Pflaumen, die mit Wasser zerrührt und in Gährung versetzt werden, bereitet man in Oestreich eine Art Branntwein, die Slivovitza genannt wird. Arak nennt man einen starken Branntwein, der aus Reis oder aus dem Samen der Areca-Palme (*Areca Catechu*) bereitet wird. Alle diese Branntweinarten sind im Geschmack etwas von einander unterschieden, welcher Unterschied von flüchtigen Oelen herrührt, die in den Materialien, woraus der Branntwein bereitet wird, enthalten sind und bei der Destillation mit übergehen, und von denen sich der Alkohol oft sehr schwer trennen und reinigen lässt. So z. B. kann man durch Maceration von Reis in gewöhnlichem Branntwein demselben den Geschmack und Geruch von Arak geben, weil das den Arak characterisirende und im Reis enthaltene flüchtige Oel vom Branntwein ausgezogen wird. Wenn es darauf ankommt, den Geschmack des Branntweins als Getränk angenehmer zu

machen oder ihm seine ursprünglichen unangenehmen Einmischungen zu benehmen, so destillirt man ihn noch einmal über Substanzen, welche flüchtige Oele enthalten. So entsteht z. B. durch Destillation des Branntweins über zerstossene Wachholderbeeren der Genievre oder Gin, über Kümmel, Pomeranzenschalen u. dgl. der Kümmel- und Pomeranzenbranntwein, und wird in dem so gewürzten Branntwein so viel Zucker aufgelöst, als er aufzulösen vermag, so entstehen daraus die sogenannten Liqueure.

Der Branntwein wird zuweilen auf eine solche Weise verfälscht, dass er für die Gesundheit schädlich werden kann. So wirft man bisweilen bei dem Abziehen des Lutters Tabacksblätter in die Blase, wodurch Nicotin mit dem Branntwein übergeht und denselben, bei geringerem Alkoholgehalt, berauschender macht. Dies lässt sich indessen leicht durch den Geruch entdecken. Zuweilen wird der Branntwein mit scharfen, den Gaumen reizenden Stoffen, wie z. B. Paradieskörnern, versetzt; dies entdeckt man durch Abdampfung, wobei der scharfe Stoff zurückbleibt. Nicht selten ist der Branntwein kupferhaltig, wenn nämlich die Kühlgeräthschaft nicht rein gehalten war. Ist der Kupfergehalt nicht sehr gross, so scheidet er sich mit dem Fuselöl aus, und bildet dann eine pulverförmige oder auch flockige oder schmierige, schmutzig grüne Masse, wovon sich oft viel auf dem wollenen Seihtuch, durch das man den Branntwein bei der Destillation laufen lässt, absetzt, und worin sich der Kupfergehalt leicht vor'm Löthrohr entdecken lässt. Die Gegenwart des Kupfers im Branntwein selbst, entdeckt man durch Schwefelwasserstoffgas, wodurch er dann braun gefärbt wird. Ein noch empfindlicheres Reagens ist das Kaliumeisencyanür; nach einiger Zeit bewirkt es in kupferhaltigem Branntwein eine röthliche Wolke, selbst dann, wenn er nicht mehr durch Schwefelwasserstoff gebräunt wird. Uebrigens lässt sich das Kupferoxyd aus dem Branntwein durch ein wenig Kalkwasser leicht ausfällen. Manche Branntweinbrenner pflegen beim Destilliren arsenige Säure in die Blase zu werfen; der übergegangene Branntwein enthält dann nicht selten Spuren von Arsenik, das man entdeckt, wenn man etwas Salzsäure zusetzt, den Alkohol abdunstet und Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet. Ein solches Verfahren ist höchst strafbar.

Zuweilen, besonders im Herbst, wo das Getreide noch viel von seiner ursprünglichen Feuchtigkeit enthält, wird ein Branntwein erhalten, welcher einen eigenen flüchtigen Stoff enthält, der besonders beim Riechen an dem erwärmten Branntwein, Augen und Nase reizt und ähnlich wie eine Auflösung von Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden. Es ist unbekannt, wie dieser Stoff entsteht und was er ist. Er verbindet sich nicht mit Basen; da er flüchtiger als der Branntwein ist, so lässt er sich durch Destillation des letzteren in einer concentrirteren Form erhalten. Vermittelst eines fetten Oels lässt er sich aus dem Alkohol, besonders dem verdünnten, ausziehen, und durch Destillation des Oels mit Wassers erhält man ihn in dem überdestillirten Wasser aufgelöst. Nach 2—3 Monaten verschwindet er gänzlich aus dem Branntwein, selbst wenn dieser in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird; wahrscheinlich erleidet er hierbei eine freiwillige Zersetzung. In Wasser aufgelöst erhält er sich am längsten.

Der Franzbranntwein ist gewöhnlich gelb gefärbt von Extract, das er aus den Fäsern, worin er aufbewahrt wurde, aufgenommen hat. Er besitzt ausserdem einen eigenthümlichen Geschmack, der theils von Essigäther, theils von dem oben erwähnten Oenanthsäureäther herrührt. Auch macht man den Franzbranntwein auf diese Weise künstlich nach, dass man zu jeder Flasche 6gradigen, fuselfreien Branntweins 1 bis 2 Drachmen Essigäther setzt, und dann ihn mit gebranntem Zucker braungelb färbt. Er hat dann ziemlich grosse Aehnlichkeit mit dem Franzbranntwein, den man Cognac nennt. Den künstlich nachgemachten erkennt man an dem Rückstand von Zucker, den er beim Abdampfen lässt, und daran, dass dieser Rückstand nicht von Eisensalzen geschwärzt wird, wie es bei dem ächten Franzbranntwein der Fall ist.

Zuweilen ist es von Nutzen, bestimmen zu können, aus welchem Material Branntwein bereitet worden ist. Diese Frage kommt besonders in dem Falle in Betracht, wenn Branntwein aus Wein oder Melasse aus den Colonien als Contrebande eingeführt und für Getreide-Branntwein aus-



gegeben wird. Göbel hat in dieser Hinsicht ein Mittel angegeben, welches darauf beruht, dass die verschiedenen Branntwein- oder Spiritus-Arten je nach dem Material verschiedene Arten von Fuselöl enthalten (vrgl. Th. VI. p. 609), die sich durch den Geruch erkennen lassen. Dieses Fuselöl kann mit kaustischem Kali vereinigt, und der Weingeist von der Flüssigkeit abdestillirt werden, ohne dass das Oel mitfolgt, worauf dieses, durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure, abgeschieden und sein Geruch, zwar etwas verändert, jedoch stark und characteristisch hervorgerufen wird. Da Gerüche nicht beschrieben werden können, so ist es nöthig, dass derjenige, welcher hiervon Anwendung machen will, besondere Versuche anstelle mit Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Franzbranntwein, Rum, Arac etc., um diese verschiedenen Gerüche kennen zu lernen. Vor Allem hat man mit derjenigen Branntweinart, von der man glaubt, dass sie in Betracht komme, eine Gegenprobe zu machen. Man nimmt hierzu 2 bis 4 Loth Branntwein, löst 3 bis 6 Gran kaustisches Kali in wenig Wasser auf, und vermischt damit den Branntwein; alsdann kocht man das Gemische, bis aller Alkohol verflüchtigt, oder bis 1 —1½ Drachmen Flüssigkeit übrig sind, worauf man sie erkalten lässt und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Uebersättigung des Alkali's vermischt. Der Geruch des Fuselöls kommt alsdann hervor, nicht in der Art, wie ihn dasselbe vor der Vereinigung mit Kali hat, sondern anders, aber für jede Art Fuselöl bestimmt verschieden.

## *Alkohol.*

Für diesen Körper haben wir in dem Vorhergehenden mehrentheils die Benennung Alkohol, statt des deutschen Namens Weingeist gebraucht; indessen hat man in den letzten Jahren mehrere, dem Alkohol analoge Körper entdeckt, die denselben in ihrem Verhalten vollkommen nachahmen. Zur speciellen Unterscheidung derselben eignet sich die deutsche Benennungsweise sehr gut, indem wir den hier abzuhandelnden Weingeist, und von den später zu beschreibenden den einen Holzgeist und den andern Essiggeist nennen können. Indessen kann man auch sagen: Wein-Alkohol, Holz-Alkohol, Essig-Alkohol, und da der erstere am Allgemeinsten in Betracht kommt, so

kann der Name Alkohol, ohne Zusatz, auch für diesen angewendet werden, ohne dass man Verwechselungen zu befürchten hat.

Um diesen durch die Weingährung gebildeten Körper isolirt zu erhalten, hat man ihn von zwei Stoffen zub efreien, mit denen er im Branntwein gemischt ist, nämlich von Fuselöl und von Wasser.

Das Fuselöl ist die Ursache des unangenehmen Geschmacks im Branntwein, den man mit Fuselgeschmack bezeichnet. Wenn man den Alkohol concentrirt, ohne dieses Oel abzuscheiden, so verlieren sich Geschmack und Geruch nach diesem Oel, aber nur dadurch, dass der des Alkohols vorherrschend geworden ist, und jene kommen wieder, sobald man den Alkohol mit Wasser verdünnt oder ihn auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten lässt, worauf dieses nach dem zurückgebliebenen Fuselöl riecht. Alkohol, welcher 3/8 Proc. Fuselöl aus Getreide enthält, bekommt durch Verdünnung Fuselgeschmack, und wird bei einer gewissen Verdünnung durch die Ausscheidung des Oels opalisirend. Wird er dann der Kälte ausgesetzt, so gesteht das Oel und sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit an. Das Fuselöl vermindert das specifische Gewicht des Branntweins, vermehrt aber das vom Alkohol, weil sein eigenes zwischen dem dieser beiden liegt; deshalb erscheint ein stark mit Fuselöl versetzter Branntwein für das Aräometer alkoholhaltiger, als er wirklich ist, und Alkohol, der Fuselöl enthält, kann nicht durch Abscheidung des Wassers zu dem niedrigeren specifischen Gewicht gebracht werden, welches dem reinen Alkohol eigenthümlich ist. Zur Abscheidung des Fuselöls hat man mehrere Methoden. Die beste ist, den Branntwein mit einer hinreichenden Menge gut ausgebrannter Kohle zu destilliren. Tannen- oder Fichtenkohle, überhaupt Kohle von leichtem porösen Holz, ist die beste und wohlfeilste *).

---

*) Man lässt zu diesem Endzweck Holzkohlen in einem Haufen durch und durch glühend werden, bis sie nicht mehr rauchen, füllt sie dann in ein grosses eisernes Gefäss und bedeckt dasselbe, ganz voll gefüllt, mit einem gut schliessenden Deckel. Nach dem Erkalten werden sie zu grobem Pulver gestossen und so angewendet. Man kann sie auch noch glühend zerstossen und sogleich anwenden.

Die Hauptsache hierbei ist, eine hinlängliche Menge anzuwenden. Man bringt in die Läuterblase von ⅙ bis ¼ vom Volum des Lutters Holzkohle und fängt von dem Uebergehenden die Hälfte oder höchstens ⅔ von der Quantität, die sonst für sich genommen zu werden pflegt, für sich auf; die letzte Hälfte oder das letzte Drittel kann noch Fuselöl enthalten und muss deshalb für sich aufgefangen werden. Auf diese Art bekommt man die ersten ⅔ fuselfrei, sollte dies aber nicht der Fall sein, so wird das Destillat über eine frische Portion Kohle destillirt, die dann nur ⅛ vom Volum des Branntweins zu betragen braucht. Da die Kohlen Kali enthalten, so hat man noch dadurch den Vortheil, dass die Säure im Lutter dadurch gebunden wird. — Manche pflegen einen schon fertigen Branntwein auf die Weise zu reinigen, dass sie auf jede acht Kannen Branntwein eine Kanne gestossene Laubholzkohle in das Fass legen und sie 14 Tage lang darin lassen *). Hierdurch wird gewiss ebenfalls das Fuselöl weggenommen, aber die Kohle saugt dabei in ihre Poren ein grosses Volum Branntwein ein, der verloren geht, wenn man nicht eine so grosse Masse von branntweinhaltiger Kohle sammelt, dass sich die Destillation derselben lohnt.

Statt den Branntwein über die Kohle zu destilliren, fängt man jetzt an, und zwar mit sehr gutem Erfolg, denselben durch Kohle zu filtriren, indem man sich dabei einer ähnlichen Vorrichtung, wie Dumont's Filtrum in den Zuckerraffinerien, bedient, nur dass man dasselbe, statt mit Knochenkohle, mit in offenem Feuer wohl ausgeglühter Birkenkohle füllt. Ein solches Filtrum, einmal eingerichtet, lässt sich mehrere Monate lang ohne Erneuerung der Kohle anwenden. Und wenn es zuletzt weniger zu reinigen anfängt, kann die angewandte Kohle bei der ersten Destillation des Branntweins mit in die Blase gegeben und so der darin enthaltene Weingeist wieder gewonnen werden.

Branntwein, welcher brenzliches Oel enthält, kann nur durch Blutlaugenkohle gereinigt werden, womit man ihn in bedeckten Gefässen digerirt, darauf abseiht und umdestillirt.

---

*) Manche werfen auch Reis hinein und bekommen dadurch einen nach Arak schmeckenden Branntwein.

Mehrere haben den Vorschlag gemacht, das Fuselöl vermittelst eines Zusatzes von **Chlorkalk** (unterchlorigsaurer Kalkerde) wegzunehmen, indem man davon ¼ Loth auf jede Kanne 6gradigen Branntwein nimmt und damit 16 bis 20 Stunden lang stehen lässt und darauf destillirt. Das Fuselöl wird zersetzt und in die weiter unten zu beschreibenden neuen Verbindungen verwandelt und geht dann nicht über; da aber auch der Alkohol durch dieses Reagens so leicht verändert wird, so bekommt man ihn auf diese Weise selten rein, sondern gemengt mit Producten von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol. Auch hat man vorgeschlagen, das Fuselöl durch Butter zurückzuhalten, auf die Weise, dass man z. B. 60 Kannen Branntwein mit 1½ Kanne Milch mischt und destillirt. Dabei muss aber Stroh in die Destillirblase gelegt werden, weil sich sonst das Geronnene von der Milch auf dem Boden befestigt und Anbrennen veranlasst. Ferner hat man denselben Zweck durch Schütteln mit fettem Oel zu erreichen versucht, wobei dieselbe Menge fettes Oel zur Reinigung mehrerer Antheile Branntwein dienen kann. Wenn es mit Fuselöl gesättigt ist, erhitzt man es, wodurch letzteres wieder verflüchtigt wird. Auch hat man die Destillation des Branntweins über gestossene Mandelmasse vorgeschlagen, was aber jedenfalls nicht ökonomisch sein kann.

**Göbel** empfiehlt, den Branntwein vor dem Umdestilliren mit so vielem kaustischen Kali zu vermischen, dass er eine schwache, aber deutliche alkalische Reaction bekommt. Bei der Destillation soll dann das Fuselöl in Verbindung mit Kali zurückbleiben. Da dieses Mittel weder theuer ist, noch in der Anwendung Schwierigkeiten darbietet, so würde es zur Entfuselung des Branntweins ganz vorzüglich geeignet sein; indessen ist mir unbekannt, ob es schon in Branntweinbrennereien angewendet worden ist. Kalkhydrat würde vielleicht dieselbe Wirkung haben.

Nach **Hensmanns** soll man das Fuselöl schon durch wiederholte Destillation abscheiden können, wenn man jedesmal vor einer neuen Destillation das Destillat mit $^1/_{10}$ seines Volums Wasser vermischt, weil das Oel dem Alkohol weniger leicht soll folgen können, wenn es von Wasser

zurückgehalten wird. Dies ist indessen eine unbequeme und immer unvollständige Methode der Abscheidung desselben.

Nach der Abscheidung des Fuselöls bleibt noch die Trennung des Alkohols vom Wasser übrig. Man destillirt den wässrigen Alkohol oder Branntwein und fängt das zuerst übergehende Drittel oder so viel auf, dass das specifische Gewicht des Destillats nicht über 0,9 geht, welches dann der Spiritus vini rectificatus der Pharmaceuten ist. Der hiernach folgende Theil ist nur Branntwein, den man für sich auffängt. Von dem Destillat von 0,9 spec. Gewicht wird wieder ⅓ abdestillirt, welches man besonders auffängt und das ein spec. Gewicht von 0,833 bekommt. Das hierauf Uebergehende wird für eine neue Concentration aufgefangen.

Alkohol von 0,833, der Spiritus vini rectificatissimus der Pharmaceuten, wird in einem verschliessbaren Gefässe mit einem gleichen Gewicht grob zerstossenem und durch Schmelzen von Wasser befreitem Chlorcalcium, das keinen Ueberschuss von Kalkerde enthalten darf, gemengt; die klare Auflösung wird in einen passenden Destillirapparat abgegossen und das halbe Volum vom angewendeten Alkohol abdestillirt. Hat man Alles richtig bewerkstelligt, so ist der Alkohol nun wasserfrei und sein spec. Gewicht bei + 15° = 0,7947, oder bei + 20° = 0,791. Hat er noch nicht dieses niedrige specifische Gewicht bekommen, so muss die Operation mit dem Chlorcalcium wiederholt werden, wovon man aber jetzt eine geringere Menge braucht. Statt des Chlorcalciums hat man auch die Anwendung von kaustischem Kali oder Natron vorgeschlagen; aber diese verändern, wie wir weiter unten sehen werden, die Zusammensetzung des Alkohols. Auch wendet man ungelöschten Kalk an, von dem man 1 Th. in einer Destillirblase mit Alkohol von 0,84 übergiesst, worauf man den Helm aufsetzt und den Kalk sich löschen lässt, wobei sich gewöhnlich so viel Wärme entwickelt, dass der Alkohol überzudestilliren anfängt. Die Kalkerde nimmt das Wasser mit einer solchen Kraft auf, dass das ganze Liquidum im Wasserbade abdestillirt werden kann. Das Destillat enthält etwas Kalk und kann durch Umdestilliren gereinigt werden, ist aber in vielen Fällen zu technischem Behuf, wie z. B. zu Firnissen, hilänglich gut.

Indessen

Indessen gibt es noch mehrere andere Arten, um das Wasser mehr oder weniger vollständig wegzunehmen, und die in verschiedenen Fällen mit Vortheil anzuwenden sind. Durch blosse Destillation kommt man nicht weiter als bis zu einem specifischen Gewicht von 0,825.

Durch Anwendung von Salzen, die grosse Verwandtschaft zum Wasser haben und sich nicht in Alkohol auflösen, kann man ohne Destillation das Wasser aus dem Alkohol wegnehmen. Man vermischt den Alkohol mit trocknem kohlensaurem Kali, welches das Wasser aufnimmt und sich darin auflöst, indem es als eine dicke Flüssigkeit eine besondere Schicht unter dem Alkohol bildet, der dabei etwas Alkali auflöst, sich aber im Uebrigen nicht in der Zusammensetzung verändert. Er wird auf diese Art nicht völlig wasserfrei, selbst auch wenn er frisch zugesetztes Salz nicht mehr benetzt; er wurde sonst in der Pharmacie Spiritus vini alkalisatus genannt. Diese Art, den Alkohol zu verstärken, war schon im 13ten Jahrhundert dem Raimund Lullius bekannt.

Salze, welche ihr Krystallwasser verloren haben, wie *z. B.* verwittertes, wasserfreies schwefelsaures Natron, schwach gebrannter Gyps, nehmen aus dem Alkohol Krystallwasser auf, und können denselben zuweilen bis zu 0,825 specifischem Gewicht concentriren; wird aber der so erhaltene Alkohol nachher nicht destillirt, so enthält er Spuren von aufgelöstem Salz. Man hat angegeben, dass auch der destillirte Spuren von Salzen enthalten soll, was aber dann die Folge einer nachlässigen Destillation ist.

Das merkwürdigste der angewendeten Concentrationsmittel ist das von Sömmering entdeckte, welches darin besteht, dass man wasserhaltigen Alkohol in eine Ochsenblase oder in eine mit Leimauflösung einige Male überstrichene Kalbsblase füllt, diese luftdicht zubindet und an einem warmen Ort in einer Temperatur von ungefähr + 40° bis 50° aufhängt. Die Blase benetzt sich auf der inneren Seite mit dem Wasser des Alkohols, während sie auf der Aussenseite abtrocknet. Der Alkohol kann dadurch, nach Sömmering wasserfrei erhalten werden. Nach Geiger und Planiava aber sollen gegen 3 Procent Wasser im Alkohol bleiben. Nur ein kleiner Theil Alkohol verdunstet dabei mit

dem Wasser. Die Ochsenblase muss vor der Anwendung von Fett gereinigt und der Alkohol im Allgemeinen nachher von dem, was er von der Blase auflösen konnte, abdestillirt werden.

Pajot Descharmes stellt in einem luftdicht abgeschlossenen Raum wasserhaltigen Alkohol auf ein flaches Gefäss, und daneben ein Gefäss mit geschmolzenem und grob zerstossenem Chlorcalcium. Die Luft in dem abgeschlossenen Raum imprägnirt sich bald mit Dampf von der spirituösen Flüssigkeit, aus welchem das Salz das Wasser condensirt, während eine entsprechende Portion Wasser vom Alkohol abdunstet. Auf diese Art wird der Alkohol concentrirt; aber da das Salz auch eine Portion vom Gase des letzteren condensirt, so geht von diesem verloren.

*Wasserfreier Alkohol* ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von schwachem, aber angenehmem Geruch und einem scharfen, brennenden Geschmack, dessen Schärfe ganz bedeutend durch Verdünnung abnimmt. Die Ursache seines kaustischen Geschmacks liegt darin, dass der Alkohol von den lebenden weichen Theilen, mit denen er in Berührung kommt, Wasser aufnimmt, und dies bis zu dem Grade, dass sie dadurch absterben können. Deshalb bewirkt er den Tod, wenn er verschluckt wird und in den Magen gelangt. In verdünntem Zustand entstehen nicht diese giftigen Wirkungen; in kleiner Menge bewirkt er dann Munterkeit, in grösserer den Zustand, den wir Rausch nennen.

Das specifische Gewicht ist bei + 15°, verglichen mit dem des Wassers von derselben Temperatur, = 0,7947; bei + 17°,88 = 0,79235; bei + 20° = 0,791; bei + 78°,41 = 0,73869, letzteres, wenn das specifische Gewicht des Wassers in seinem Maximum von Dichtigkeit und bei 0,m76 Barometerhöhe zur Einheit genommen wird. Seine specifische Wärme ist, nach Despretz, 0,52. Er ist ein Nichtleiter der Elektricität und wird durch die Entladung der elektrischen Säule fast gar nicht zersetzt.

Selbst bei den höchsten Kältegraden, die man hervorbringen konnte, lässt sich der Alkohol nicht zum Erstarren bringen. Thilorier, der in der Verdunstung der liquiden Kohlensäure, für sich oder mit Aether vermischt, ein Mittel aufgefunden hat, um höhere Kältegrade, als sie bis jetzt

bekannt waren, hervorzubringen, fand, dass wasserfreier Alkohol dabei flüssig bleibt. Den dabei angewandten Kältegrad schätzt Thilorier zu — 90°, allein zufolge der Versuche von Pouillet, scheint er nicht tiefer zu sein als — 72°,5, ein Kältegrad indessen, wobei die verdunstende Kohlensäure selbst zu einer festen Masse gefriert. Pouillet gibt an, dass nach seinen Versuchen der wasserfreie Alkohol in Temperaturen unter dem Gefrierpunkt sich sehr regelmässig zusammenzieht und also mit Sicherheit zum Messen solcher niedriger Temperaturen anwendbar ist. Als Thilorier wasserfreien Alkohol mit liquider Kohlensäure vermischte und den Druck aufhob, so erstarrte das Gemische, wahrscheinlich zufolge der Bildung einer chemischen Verbindung; es wurde aber wieder flüssig, als sich seine Temperatur ungefähr 5°, also bis auf ungefähr — 67° erhöht hatte. Wasserhaltiger Alkohol wird in hohen Kältegraden zu einem Gemenge von Eis und Alkohol.

Die Ausdehnung des Alkohols durch die Wärme ist, wie ich bei der Lehre von der Wärme anführte, nicht wie die des Quecksilbers gleichförmig. Nach den Versuchen von Tralles ist sie indessen zwischen — 26° und + 37° der 100theiligen Skala ziemlich gleichförmig, und beträgt auf jeden Grad 0,000846 vom Volum des Alkohols.

Gay-Lussac hat die Zusammenziehung des Alkohols von der Temperatur an, wobei er kocht, nämlich + 78°,41, untersucht und in folgender Tabelle die Contraction für jeden fünften Grad, in Tausendtheilen vom Volum des Alkohols bei seinem Kochpunkt, = 1,000 genommen, mitgetheilt *).

---

*) Die Construction dieser Tabelle hat, wenn sie aus dem Zusammenhang, worin sie publicirt wurde, gerückt ist, ein sonderbares Ansehen. Gay-Lussac verglich Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether, wobei ihr Volum beim Kochpunkt, wo die Attraction und Repulsion zwischen den Moleculen in allen gleich ist, zur Einheit angenommen wurde, in Beziehung auf die Contractionen, welche sie für jeden 5ten Grad oder im Allgemeinen für eine gleiche Anzahl Grade unter dem Kochpunkt erlitten. Diese Vergleichung führte zwar nicht zur Entdeckung eines allgemeinen Verhältnisses, lehrte uns aber doch die speciellen Ausdehnungen dieser Flüssigkeiten durch ungleiche Wärmegrade kennen, wobei das interessante Resultat erhalten wurde, dass Schwefelkohlenstoff sich fast wie Alkohol um eine gleiche Anzahl

| Anzahl von Graden, die von 78,41 abgezogen werden. | Contraction in Tausendtheilen vom Volum bei 78,41. | Unterschied in der Grösse der Contraction für jeden 5ten Grad. |
|---|---|---|
| 0 | 0,00 | 5,55 |
| 5 | 5,55 | 5,58 |
| 10 | 11,43 | 6,08 |
| 15 | 17,51 | 5,83 |
| 20 | 24,34 | 5,81 |
| 25 | 29,15 | 5,59 |
| 30 | 34,74 | 5,54 |
| 35 | 40,28 | 5,40 |
| 40 | 45,68 | 5,17 |
| 45 | 50,85 | 5,17 |
| 50 | 56,02 | 4,99 |
| 55 | 61,01 | 4,95 |
| 60 | 65,96 | 4,78 |
| 65 | 70,74 | 4,74 |
| 70 | 75,48 | 4,63 |
| 75 | 80,11 | |

Hier bedeutet in der ersten Columne z. B. 60 eine Temperatur = 78,41 — 60 = 18,41, und 65,96 in der zweiten Columne, dass ein Volum Alkohol, welches bei + 78°,41 = 1000 ist, nun 65,96 an Volum verloren hat, wo denn nur 934,04 Volumtheile bleiben. Es ist demnach leicht, diese Tabelle zur Berechnung der Ausdehnung oder Zusammenziehung des Alkohols für alle Temperaturen zwischen +3°,41 und dem Kochpunkt des Alkohols anzuwenden. Die dritte Columne zeigt das ungleiche Verhältniss in der Contraction des Alkohols, die zuerst zunimmt, so dass sie zwischen

---

von Graden unter seinem Kochpunkt ausdehnt, und dass das Volum davon in flüssiger Form sich zu dem Volum, welches dieselbe Quantität bei ihrer Umwandlung in Gas annimmt, gerade so verhält, wie es beim Alkohol der Fall ist. Gay-Lussac führt an, dass in dieser Tabelle die Correction für die Ausdehnung des Glases nicht gemacht sei, so wie auch, dass für das bei der Contraction der Flüssigkeit in dem darüber befindlichen Glase Bleibende, keine Correction gemacht werden konnte, wovon man aber annehmen könnte, dass sie sich einander compensirten.

+ 68°,41 und 63°,41 am grössten ist, und darauf beständig abnimmt.

Der Kochpunkt des Alkohols ist, bei 0m,76 oder 28 Pariser Zoll Barometerhöhe, nach Gay-Lussac, bei + 78°,41; nach von Yelin kocht er bei + 77°,323 und bei 0m,7325, oder bei 27 P. Z. Barometerhöhe bei + 76°,07, und von Yelin bemerkt, dass während des Kochens das Thermometer bis zu ¼ Grad abwechselnd falle und steige. Ein Volum kochendheisser Alkohol gibt beim Kochen das 488,3-fache Volum Alkoholgas, das Gasvolum bei + 100° (oder dem Kochpunkt des Wassers) gemessen. Wasser gibt also ein 3,14mal grösseres Vol. Gas als der Alkohol. Das specifische Gewicht des Alkoholgases ist, nach Gay-Lussac's Bestimmung, 1,6133, und, nach seiner Zusammensetzung berechnet, 1,6011. Die Quantität von gebundener Wärme im Alkoholgas verhält sich zur gebundenen Wärme im Wasser, nach Despretz, = 331,9 : 531.

In höherer Temperatur wird das Alkoholgas zersetzt. Th. de Saussure leitete den Dampf von 81,37 Grammen Alkohol (dessen specifisches Gewicht bei + 17° = 0,83 war, und der also 11,23 Grammen Wasser enthielt), durch eine glühende Porcellanröhre. Die Operation wurde so langsam vorgenommen, dass 14 Stunden dazu verwendet wurden. Auf der inneren Seite der glühenden Röhre hatten sich hierbei 0,05 Grm. Kohle abgesetzt. Die gasförmigen Producte gingen durch eine lange, mit Eis abgekühlte Glasröhre, worin sich 0,41 eines flüchtigen, theils feinblättrig krystallisirten, theils flüssigen ölartigen Körpers, von bräunlicher Farbe, brenzlichem, benzoëartigem Geruch absetzten, der in Wasser unlöslich, in Alkohol auflöslich war, woraus er durch Wasser gefällt wurde; das Gas betrug 60,25 Grm. oder 87,07 Liter, und hatte 0,586 specifisches Gewicht. Darin waren höchstens 0,005 Kohlensäuregas enthalten, und beim Verbrennen absorbirte es 1,22 seines Volums Sauerstoffgas und bildete 0,8115 Kohlensäuregas, was, nach L. Gmelin's Berechnung, 16,41 Liter Wasserstoffgas, 41,79 Liter Kohlenwasserstoffgas im Minimum und 28,86 Liter Kohlenoxydgas entspricht.

Wird Alkohol in Gasform mit Sauerstoffgas vermischt und durch den elektrischen Funken entzündet, so brennt er

mit einer heftigen Explosion ab. Er braucht zu dieser Verbrennung sein dreifaches Volum Sauerstoffgas, und gibt dabei sein doppeltes Volum Kohlensäuregas, oder gerade so viel wie das ölbildende Gas; er gibt aber dabei 1½mal so viel Wasser als letzteres. In der Luft angezündet, brennt er so, dass seine ganze in Berührung mit der Luft befindliche Oberfläche in Brand geräth; er gibt dabei eine schwach leuchtende Flamme, die eigentlich nur an ihrem oberen Rande leuchtet und die daran gehaltene, grössere und kalte Gegenstände schwach berust. Wasserhaltiger Alkohol brennt schwerer, mit blauer, wenig leuchtender Flamme und gibt gar keinen Rus. Lässt man Alkohol auf einem Docht verbrennen, in welchen man einen spiralförmig gewundenen feinen Platindraht gesteckt hat, und löscht die Flamme plötzlich aus, so fährt der Platindrath so lange zu glühen fort, als noch Alkohol vorhanden ist, indem er auf sich eine Verbrennung des Alkoholgases unterhält, ganz so wie er sich auch zu andern brennbaren Gasen verhält; aber hierbei geht die Verbrennung des Alkohols nur unvollständig vor sich, und es bilden sich, ausser Kohlensäure und Wasser, zugleich noch andere, später zu erwähnende Verbindungen, wodurch der von dem glühenden Platin aufsteigende Dampf einen unangenehmen, stechenden Geruch hat.

Wenn der schwarze Niederschlag, den man durch Vermischen von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol und Digeriren des Gemisches erhält, nach dem Auswaschen und Trocknen mit einer geringen Menge Alkohols in Berührung kommt, so wird er glühend und in graues Platin verwandelt. Wird dagegen das Platinpulver so mit Alkohol durchtränkt, dass sie zwar beide von der Luft berührt werden, dass aber die Masse des Alkohols die Erhöhung der Temperatur bis zum Glühen verhindert, so entsteht ein Verbrennungsprozess bei niedriger Temperatur; es wird Sauerstoffgas absorbirt und durch Oxydation der Bestandtheile des Alkohols Essigsäure und einige andere, weiter unten zu beschreibende Körper gebildet, welche von der Masse abdunsten. Diese interessante Erscheinung ist zuerst von Edmund Davy entdeckt und nachher von Döbereiner näher untersucht worden.

Bei niedrigeren Temperaturen erleidet indessen der Alkohol durch den Zutritt der Luft keine Veränderung, die



ausgenommen, dass er aus feuchter Luft eine Portion Wasser absorbirt, womit er sich verdünnt; auch absorbirt er eine Portion Luft, die sich durch Kochen wieder unverändert austreiben lässt. Das Vermögen des Alkohols, aus der Luft Sauerstoffgas zu absorbiren, ist viel grösser als das des Wassers; er nimmt nämlich, nach de Saussure, 0,1625 seines Volums Sauerstoffgas auf, während Wasser nur 0,065 aufnimmt; daher entsteht immer eine geringe Gasentwickelung, wenn man Alkohol mit Wasser vermischt, weil dann ein Theil des aufgesogenen Sauerstoffgases vom Alkohol ausgetrieben wird. Da sein Vermögen, Stickgas einzusaugen, dem des Wassers gleichkommt, so wird das Verhältniss von jenem durch Mischung wenig verändert.

Mit Wasser verbindet sich der Alkohol mit vorzüglicher Verwandtschaft. Wird Alkohol mit flüssigem Wasser vermischt, so entsteht Wärme; wird er dagegen mit Schnee oder zerstossenem Eis gemischt, so entsteht Kälte. Wasserfreier Alkohol von 0° Temperatur, mit Schnee von gleicher Temperatur vermischt, kann, wenn die Menge des Schnees grösser ist, als der Alkohol zu schmelzen vermag, ein Sinken der Temperatur bis zu — 37° bewirken. Spiritus von 0,86 specifischem Gewicht und + 16° Temperatur, mit Schnee von 0° vermischt, wird bis — 10° abgekühlt. Beim Vermischen des Alkohols mit Wasser entsteht eine Zusammenziehung, die in beständigem Verhältniss zunimmt, in dem Maasse, als man mehr Wasser zusetzt, bis dass das Gemische aus 1 At. Alkohol und 3 At. Wasser, d. h. dem Gewichte nach aus 100 Th. Alkohol und 116,23 Th. Wasser besteht. 100 Volumtheile dieses Gemisches enthalten, bei + 15°, = 53,939 Volumtheile wasserfreien Alkohols und 49,836 Volumtheile Wassers, die sich um 3,775 Volumtheile zusammengezogen haben, d. h. von 103,775 zu 100 Theilen. Sein specifisches Gewicht ist bei + 15° = 0,927. Nach den directen Versuchen von Rudberg fällt das Maximum der Zusammenziehung zwischen 53,9 und 54,00. Von diesem Punkt an wird die durch neue Zusätze von Wasser entstehende Zusammenziehung immer geringer, bis dass sie, beim Vermischen von Branntwein von einem gewissen Wassergehalt mit mehr Wasser, zuletzt in eine scheinbare Ausdehnung übergeht. Thillaye fand, dass wenn man einen sehr

wasserhaltigen Alkohol, z. B. von 0,954 specifischem Gewicht bei + 15°, mit einem gleichen Volum Wasser vermischt, sein specifisches Gewicht 0,9768 wird. Setzt man voraus, dass Spiritus und zugesetztes Wasser ihr Volum nicht verändern, so müsste das specifische Gewicht des Gemisches 0,9772 werden. Da nun aber das specifische Gewicht geringer ausfällt, so hat sich folglich das Gemische um 0,0004 ausgedehnt. Eben so fand Thillaye, dass bei der Vermischung von 3 Volumtheilen Spiritus von 0,954 mit 7 Th. Wassers, das specifische Gewicht 0,9850, statt 0,9863 wurde, daher sich also das Volum des Gemisches um 0,0013 ausgedehnt hatte; und als 2 Th. von demselben Spiritus mit 8 Th. Wassers vermischt wurden, so dehnte sich das Gemische um 0,0014 aus. In diesen Fällen entwickelt sich dessen ungeachtet Wärme; die Temperatur des Gemisches erhöht sich um einige Grade, und vor der Bestimmung des specifischen Gewichts muss man erst seine Abkühlung abwarten. Ich sagte, dass diese Ausdehnung nur scheinbar sei; denn sie beruht auf einer Verminderung der Zusammenziehung, die zuvor bei der Concentration, welche die Flüssigkeit hatte, stand fand. Fängt man damit an, aus wasserfreiem Alkohol und Wasser einen Spiritus von z. B. 0,985 zu mischen, so findet man, dass die Flüssigkeit nachher ein um 0,007 geringeres Volum als vor der Vermischung einnimmt. Folgende Aufstellung zeigt die Zusammenziehung für jeden 5ten Procent-Grad vom Alkoholgehalt der Flüssigkeit nach Volumen:

| Alkoholgehalt in Procenten vom Volum. | Zusammenziehung in Proc. vom Volum der Flüssigkeit. | Alkoholgehalt in Procenten vom Volum. | Zusammenziehung in Proc. vom Volum der Flüssigkeit. |
|---|---|---|---|
| 100 | 0 | 50 | 3,745 |
| 95 | 1,18 | 45 | 3,64 |
| 90 | 1,94 | 40 | 3,44 |
| 85 | 2,47 | 35 | 3,14 |
| 80 | 2,87 | 30 | 2,72 |
| 75 | 3,19 | 25 | 2,24 |
| 70 | 3,44 | 20 | 1,72 |
| 65 | 3,615 | 15 | 1,20 |
| 60 | 3,73 | 10 | 0,72 |
| 55 | 3,77 | 5 | 0,31 |

Bei dieser Aufstellung findet man, dass gleich grosse Zusammenziehung statt findet, wenn ungleiche Mengen von Alkohol und Wasser mit einander vermischt werden, z. B. von 3,44 Proc., sowohl wenn das Gemische 70, als auch wenn es 40 Proc. Alkohol enthält. Dies ist ein Umstand, der immer eintreffen muss, wenn eine Wasser-Verbindung *mit* dem Wasser-Gehalt bis zu einem gewissen Grad an specifischem Gewicht zunimmt und dann mit Wasser vermischt werden kann, so dass sich das spec. Gewicht vermindert. Man muss daher alle die spec. Gewichte wieder bekommen, die man vor Erreichung des Maximums hatte. Diese Umstände machen die Bestimmung des Alkoholgehalts in einer Flüssigkeit aus ihrem specifischen Gewicht bedeutend verwickelter, als es sonst der Fall sein würde. Ich werde am Schluss des Capitels vom Alkohol die Prüfung des Branntweins durch das spec. Gewicht ausführlicher angeben, und daher hier alles Uebrige, das ungleiche spec. Gewicht des wasserhaltigen Alkohols betreffende, vorbeigehen.

Die Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser ist so gross, dass er, in Berührung mit der Luft, Wassergas aus derselben condensirt und an spec. Gewicht zunimmt, so dass wasserfreier Alkohol gut verwahrt werden muss, wenn er nicht das Wasser der in dem Gefässe befindlichen Luft anziehen soll. Von Yelin will sogar beobachtet haben, dass Alkohol, während 5 Minuten langen Kochens in einem unbedeckten Platintiegel, so viel Wasser absorbirte, dass der nachher im Tiegel zurückbleibende Theil ein specifisches Gewicht hatte, welches 1¾ Proc. Wasser entsprach.

Wird Alkohol mit Wasser vermischt, so vermindert sich, mit seinem specifischen Gewicht und dem Grade seiner Ausdehnung durch Erwärmung, auch seine Flüssigkeit. Tralles fand, dass ein geringer Wassergehalt den Kochpunkt nicht erhöht, und Sömmering hat gezeigt, dass Alkohol von 2 bis 3 Proc. Wassergehalt selbst etwas flüchtiger ist, als wasserfreier. Dagegen ist Alkohol von 94 Proc., von 0,82 spec. Gewicht bei $+ 15^0$, eben so flüchtig, wie der wasserfreie, und wird ein Alkohol von 0,8 spec. Gewicht destillirt, so ist der zuerst übergehende Theil am wasserhaltigsten, und durch die Destillation wird der Alkohol concentrirt, so dass der zuletzt übergehende wasserfrei ist.

Wird Alkohol, der mit mehr als 6 Proc. Wasser vermischt ist, destillirt, so ist der übergehende Theil immer alkoholhaltiger, als der, welcher im Destillationsgefäss zurück bleibt. Die Temperatur, wobei die Flüssigkeit kocht, ist in beständigem Steigen und hat man in das Destillationsgefäss ein Thermometer gesenkt, so lässt sich auf diese Weise bestimmen, in welchem Grade der zurückbleibende Alkohol in der kochenden Flüssigkeit abnimmt.

Gröning hat einen Versuch gemacht, diesen Umstand zu practischem Behuf zu benutzen, und hat folgende Tabelle ausgearbeitet, auf welcher die erste Columne die Temperatur, die zweite den Alkoholgehalt in der kochenden Flüssigkeit, und die dritte den Alkoholgehalt im Dampfe, oder in der sich condensirenden Flüssigkeit bedeuten.

| Temperatur. | Alkoholgehalt der kochenden Flüssigkeit. | Alkoholgehalt der überdestillirten Flüssigkeit. | Temperatur. | Alkoholgehalt der kochenden Flüssigkeit. | Alkoholgehalt der überdestillirten Flüssigkeit. |
|---|---|---|---|---|---|
| + 77,25 | 92 | 93 | 78,50 | 20 | 71 |
| 70,50 | 90 | 92 | 88,75 | 18 | 68 |
| 77,81 | 85 | 91,5 | 90 | 15 | 66 |
| 78,15 | 80 | 90,5 | 91,25 | 12 | 61 |
| 78,75 | 75 | 90 | 92,50 | 10 | 55 |
| 79,50 | 70 | 89 | 93,75 | 7 | 50 |
| 80 | 65 | 87 | 95 | 5 | 42 |
| 81,25 | 50 | 85 | 96,25 | 3 | 36 |
| 82,50 | 40 | 82 | 91,50 | 2 | 28 |
| 83,75 | 35 | 80 | 98,75 | 1 | 13 |
| 85 | 30 | 78 | 100,0 | 0 | 0 |
| 86,25 | 25 | 76 | | | |

Diese Alkoholgehalte bedeuten Procente vom Volum der Flüssigkeit bei + 15°,55. Es ist klar, dass von diesen Angaben eine strenge Genauigkeit nicht verlangt werden kann, besonders in Bezug des Alkoholgehalts im Destillate, weil dieses, um geprüft werden zu können, eine gewisse Menge ausmachen muss, wovon doch die zuerst condensirte Portion einen anderen Alkoholgehalt hatte, als die zuletzt gesam-

melte, so dass also der Alkoholgehalt um so grösser ausfällt, je grösser die Probe genommen wird.

Der Alkohol kommt im Handel in vier bestimmten, verschiedenen Zuständen vor, nämlich 1) als die so allgemeine Handelswaare der Branntwein, dessen Gehalt an wasserfreiem Alkohol, nach einer früheren Verordnung in Schweden, 49¼ Proc. vom Volum des Branntweins betragen musste, und der bei + 20° ein spec. Gewicht von 0,9325 hatte oder sogenannter 6gradiger Branntwein war. Spätere Verordnungen setzen gerade 49 Procent Alkohol und ein spec. Gewicht von 0,9367 bei + 15° fest. 2) Der Spiritus vini rectificatus der Pharmaceuten, welcher 64 Procent enthält und bei + 10° ein spec. Gewicht von 0,9048 hat. 3) Der Spiritus vini rectificatissimus der Pharmaceuten, welcher 89⅓ Procent Alkohol enthält und bei + 20° = 0,833 und bei + 15° = 0,8359 spec. Gewicht hat. 4) Absoluter Alkohol, in der Pharmacopöe die Benennung für den wasserfreien Alkohol. — Ausserdem wird unter dem Namen Spiritus wasserhaltiger Alkohol von verschiedenem Gehalt verkauft, dessen Alkoholgehalt zwischen 65 und 85 Procent wechselt, und dessen eigentlicher Werth durch Prüfung ausgemittelt werden muss.

Das Verhalten des Alkohols zu andern Körpern ist oft verschieden, je nach seinem ungleichen Wassergehalt; aber im Allgemeinen beschränkt sich diese Verschiedenheit darauf, dass das Wasser die eigenthümlichen Wirkungen des Alkohols in dem Maasse seiner Verdünnung verhindert oder vermindert.

Alkohol löst Schwefel auf. Die im Kochen gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten den Schwefel in kleinen, körnigen, glänzenden, fast farblosen Krystallen ab. Von Wasser wird die Auflösung getrübt. Sie hat einen eigenen, unangenehmen, hepatischen Geruch. Wird diese Auflösung so bewerkstelligt, dass Alkohol und Schwefel in Dampfform mit einander in Berührung kommen, indem man z. B. in einem Kolben mit Helm, worin Schwefel sublimirt, ein Gefäss mit Alkohol aufhängt, so condensirt sich im Helme eine rothgelbe Auflösung, welche deutlich einen durch Zersetzung des Alkohols neugebildeten Schwefelwasserstoff enthält, und

welche, wie eine Schwefelwasserstoff-Auflösung, Metallsalze fällt.

Alkohol löst auch **Phosphor** auf. Nach **Buchner** bedarf der Phosphor 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohols zur Auflösung, aus welcher letzteren sich ¼ vom Phosphor beim Erkalten ausscheidet. Diese gesättigte Auflösung leuchtet im Dunkeln, besonders wenn sie mit Wasser vermischt wird. **Grotthuss** fand, dass wenn eine, zur Hälfte mit einer solchen Phosphor-Auflösung gefüllte Flasche im Dunkeln in ein Gefäss mit + 80° warmem Wasser gesetzt wird, die phosphorhaltigen, aus der Flasche strömenden Alkoholdämpfe, ehe noch die Auflösung kocht, eine mehrere Zoll hohe, schwach leuchtende, aber nicht wärmende Flamme bilden.

**Chlorgas** wird von Alkohol condensirt, wobei dieser zersetzt und in mehrere höchst interessante Verbindungen verwandelt wird, welche in einem besondern Artikel von den durch Salzbilder hervorgebrachten Zersezzungsprodukten des Alkohols, wo auch die Wirkung des Broms abgehandelt wird, beschrieben werden sollen.

**Jod** wird von Alkohol mit brauner Farbe aufgelöst. Eine in der Wärme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten Jod in kleinen, glänzenden Krystallen ab. Diese Auflösung zersetzt sich allmälig, besonders unter Mitwirkung von Wärme; es bildet sich Jodwasserstoffsäure, und zuletzt nimmt die Flüssigkeit einen Aethergeruch an.

Auf **Kohle** wirkt Alkohol nicht. Dagegen löst er den **Schwefelkohlenstoff** auf, und wird davon, bei Zumischung eines Alkali's, zersetzt, wie ich nach Beschreibung der Aetherarten noch besonders anführen werde. Von **Cyangas** löst er sein 23faches Volum auf. Auf **Bor** und **Kiesel** wirkt er nicht.

Auf die Metalle wirkt der Alkohol nicht, mit Ausnahme derjenigen, welche bei der Lufttemperatur das Wasser zersetzen. **Kalium** und **Natrium** entwickeln damit Wasserstoffgas, es bilden sich die Hydrate von Kali und Natron, und die übrigen Bestandtheile des Alkohols treten in anderen Verhältnissen zusammen, wie weiter unten, so viel man darüber weiss, näher angegeben wird.

Kali und Natron sind in Alkohol löslich. Diese Lösungen sind anfangs wasserklar, werden aber nach und nach gelb und zuletzt braun, indem man alsdann einen durch Säuren fällbaren, harzartigen Körper darin gebildet findet. Wird die gefärbte Lösung bis zu einer gewissen Concentration eingedampft, so verkohlt sich der neugebildete Körper, und unter einer kohligen Decke findet sich das Alkali-Hydrat klar und farblos geschmolzen, wie wir bereits bei der Darstellung von reinem Kalihydrat durch Alkohol gesehen haben. Von den Hydraten von Lithion, Baryt-, Strontian- und Kalkerde werden nur so geringe Spuren aufgelöst, dass wenn der Alkohol richtig wasserfrei war, die Lösung nur unbedeutend auf Alkali reagirt. Ammoniakgas wird in grosser Menge davon absorbirt. Die eigentlichen Erden und Metalloxyde sind darin unlöslich. Die Schwefel-Alkalien sind in Alkohol löslich, und gewöhnlich um so mehr, je grösser ihr Schwefelgehalt ist.

Die Säuren üben auf den Alkohol einen sehr merkwürdigen katalytischen Einfluss aus; er wird dabei in Aether, einen den Salzbasen analogen Körper verwandelt, der sich mit den Säuren sowohl zu neutralen als zu sauren Verbindungen vereinigen kann, welche besonders und einzeln abgehandelt werden sollen.

Diejenigen Säuren, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, wie Salpetersäure, Chlorsäure, Bromsäure u. a., können ihn dabei noch auf andere Weise verändern; Salpetersäure z. B. erzeugt Oxalsäure, concentrirte Chlorsäure und Ueberchlorsäure erzeugen Kohlensäure und Essigsäure, Bromsäure bildet Essigäther und Kohlensäure. Wird 1 Th. rauchende Salpetersäure zu 10 Th. starken Alkohols gemischt und erwärmt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr zeigen, und die Flüssigkeit dann mit Alkali gesättigt, so wird sie, nach Rouchas's Versuchen, tief roth; indessen ist die hier entstandene rothe Substanz nicht weiter untersucht.

Der Alkohol verbindet sich auch mit Salzen. Er löst nicht allein mehr oder weniger leicht viele Salze auf, sondern bildet auch mit einigen derselben krystallisirbare Verbindungen, worin er die Rolle von Krystallwasser spielt. Zur Darstellung solcher Verbindungen muss sowohl der Alkohol als das Salz vollkommen wasserfrei sein. Verbindun-

gen der Art sind zuerst von Graham beobachtet worden; er erhielt sie mit Chlorcalcium, mit salpetersaurer Kalk- und Talkerde, und mit Mangan- und mit Zink-Chlorür. Diese Versuche sind noch nicht wiederholt worden.

Der Alkohol ist nächst dem Wasser das am allgemeinsten angewendete Auflösungsmittel. Sein Vermögen, Gase aufzunehmen, habe ich schon bei Abhandlung der Gasabsorption der Flüssigkeiten im ersten Theile angeführt. Sein Vermögen, feste Körper aufzulösen, interessirt weniger bei der Beschreibung des Alkohols, als bei Abhandlung der darin auflöslichen Körper. Ich habe daher, soweit dies mit einiger Sicherheit bekannt war, bei allen Körpern ihre Auflöslichkeit in Alkohol angegeben, weshalb es zwecklos sein würde, dies hier zu wiederholen.

Die erste Analyse des Alkohols, welche ein einigermasen gutes Resultat gab, wurde von Th. de Saussure angestellt, der aus seinen Versuchen den Schluss zog, dass man ihn als eine Verbindung von 61,16 Kohlenwasserstoff, von gleicher Zusammensetzung mit dem ölbildenden Gas, und 38,84 Wasser betrachten könne, was in Volumen 3 Vol. ölbildendes Gas und 2 Vol. Wassergas ausmacht. Gay-Lussac bestimmte das specifische Gewicht des Alkohols in Gasform und berechnete danach seine Zusammensetzung zu 1 Vol. ölbildendem Gas und 1 Vol. Wassergas, condensirt von 2 Vol. zu 1 Volumen, woraus ein specifisches Gewicht von 1,6006 folgt, was so nahe wie möglich mit dem durch den Versuch gefundenen, 1,6133, übereinstimmt. Dieses aus der Speculation abgeleitete Resultat ist nachher durch die mit übereinstimmenden Resultaten angestellten Analysen von Duflos, Dumas und Boullay, u. A. vollkommen bestätigt worden, so dass man seine procentische Zusammensetzung als mit Sicherheit bekannt ansehen kann. Er besteht aus:

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 oder 4 | 52,650 |
| Wasserstoff | 6 — 12 | 12,896 |
| Sauerstoff | 1 — 2 | 34,454. |

Wiewohl der Alkohol mit mehreren Körpern Verbindungen eingeht, so ist doch keine der bis jetzt bekannten von der Beschaffenheit, dass man mit Sicherheit schliessen könnte,



ob sein Atomgewicht nach den ersten der obigen Atomzahlen 290,314, oder ob es nach den letzteren 580,728 ist. Es ist möglich, dass er, gleich dem Ammoniak, vorzugsweise zu Doppelatomen Verbindungen eingehe, dem gemäs dann seine Verbindungscapacität dem doppelten Atomgewicht entsprechen würde. Wird sein Atomgewicht aus der Verbindung mit Wasser, welche die höchste Dichtigkeit hat, berechnet, so nimmt darin 1 Atom Alkohol, $= C^2 H^6 O$ angenommen, 3 Atome Wasser auf, und dieses Verhältniss stimmt vollkommen mit dem bekannten Verhalten der Essigsäure überein. Nimmt man dagegen die Zusammensetzung des Alkohols zu $C^4 H^{12} O^2$ an, so besteht diese Verbindung aus 1 Atom Alkohol und 6 Atomen Wasser, welche Anzahl von Wasseratomen schon durch ihre Grösse weniger wahrscheinlich ist.

Betrachten wir die Bestandtheile des Alkohols in Gasform, so finden wir, dass er besteht aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2 Volumen Kohlengas *) | = | 1,6858 | |
| 6 Volumen Wasserstoffgas | = | 0,4128 | |
| 1 Volumen Sauerstoffgas | = | 1,1026 | |
| 2 Vol. Alkoholgas | = | $\frac{3,2012}{2}$ | = 1,6006, das Gewicht von 1 Vol. Alkohol. |

Daraus folgt also, dass diese 9 Volumen sich zu 2 condensirt haben, wovon das eine Sauerstoffgas ist. Es ist möglich, dass das andere 1 Volumen von einem Radical $= C^2 H^6$ ist, allein eben so möglich ist es, dass das Radical 2 Volumen ausmacht, welches sich mit 1 Vol. Sauerstoff von 3 Vol. zu 2 condensirt hat. Letzteres ist sogar das Wahrscheinlichste, wenn der Alkohol so zusammengesetzt ist, dass er als das Oxyd eines Radicals $C^2 H^6$ betrachtet werden kann, in welchem Falle die rationelle Formel für seine Zusammensetzung $2 CH^3 + O$ wäre.

Dies ist indessen nicht die allgemeine Ansicht von der Zusammensetzung des Alkohols. Man betrachtet ihn als eine

*) Das Volum des gasförmigen Kohlenstoffs, daraus berechnet, dass 1 Vol. Kohlenoxydgas aus ½ Vol. Sauerstoffgas und ½ Vol. gasförmigen Kohlenstoff, und 1 Vol. Kohlensäure aus 1 Vol. Sauerstoffgas und ½ Vol. Kohlengas besteht, wiegt 0,8428.

Verbindung von 1 Atom Aether mit 1 Atom Wasser. Der Aether, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung wir gleich nachher werden kennen lernen, ist $= C^4 H^{10} + O$. Nach dieser Ansicht wird die rationelle Formel für die Zusammensetzung des Alkohols $C^4 H^{10} O + \dot{H}$, und dann hat sein Atom das höhere Gewicht 580,728. Betrachtet man seine Bestandtheile in Gasform, so folgt aus dem spec. Gewicht des Aethergases, dass er dann aus 1 Vol. Aethergas und 1 Vol. Wassergas, verbunden zu 2 Vol. Alkoholgas zusammengesetzt ist. Diese Annahme findet in dem Umstand, dass bei der durch das Hydrat einer Basis bewirkten Zersetzung einer neutralen Verbindung von Aether mit einer Säure, nicht Aether, sondern Alkohol abgeschieden wird, eine so bemerkenswerthe Bestätigung und entspricht den bis jetzt bekannten Zersetzungserscheinungen so vollkommen, dass die ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit der Ansicht von dieser Zusammensetzungsweise den Vorzug geben. Wir dürfen uns indessen nicht verhehlen, dass ein anderes Verhältniss statt finden könne, und dass andere Umstände nicht gleich gut mit der letzteren Ansicht übereinstimmen.

Ich werde hier die Gründe anführen, die mich veranlassen, der zuerst angeführten Ansicht den Vorzug zu geben, dass nämlich der Alkohol das Oxyd eines eigenen Radicals, und nicht das Hydrat eines, den Basen ähnlichen Körpers ist. Wäre das letztere wirklich der Fall, so müsste dieses Wasser durch die stärkere Verwandtschaft einer andern Basis weggenommen werden können. Die Verwandtschaft der Baryterde zum Wasser ist so gross, dass das Hydrat Weissglühhitze verträgt, ohne sein Wasser zu verlieren; dennoch besitzt die Baryterde nicht das Vermögen, das Wasser aus dem Alkohol wegzunehmen und den Aether abzuscheiden. Durch keinen der Versuche, die mit geschmolzenem Kalihydrat, mit Baryterde, Kalkerde und anderen elektropositiven Oxyden angestellt wurden, konnte die geringste Spur Aether aus dem Alkohol entwickelt werden. Wenn sich eine Basis mit Wasser zu einem Hydrat verbindet, so ist dies eine salzartige Verbindung, in welcher das Wasser die Stelle einer Säure vertritt; allein durch diese Verbindung hat die Basis weniger von ihren ursprünglichen Characteren verloren, als

als es durch die Vereinigung mit irgend einem anderen elektronegativen Körper geschieht. Wenn sich der Aether mit Säuren zu neutralen Verbindungen vereinigt, so behalten sehr viele von diesen in dem Grade die Charactere von Aether, dass der Ungeübteste, welcher die Eigenschaften des Aethers kennen gelernt hat, sie für Aetherarten erkennt; niemals aber würde er Alkohol mit Aether verwechseln. Das Wasser würde also in dem Aetherhydrat weit grössere Veränderungen in den Eigenschaften des Aethers hervorbringen, als es z. B. mit salpetriger Säure, Essigsäure, Ameisensäure u. a. der Fall ist, welche flüchtige Aether-Verbindungen bilden. Dieser Umstand ist in hohem Grade unwahrscheinlich. Alkohol von 0,927 spec. Gewicht, d. h. das Aetherhydrat, welches durch die Vereinigung mit Wasser den höchsten Grad von Zusammenziehung der Bestandtheile erlitten hat, würde aus 1 Atom Aether und 7 Atomen Wasser bestehen, ein relatives Atomverhältniss, welches weder zu den gewöhnlichen gehört, noch in Betreff der Contraction der Bestandtheile als wahrscheinlich erscheint. Dagegen haben wir gesehen, dass es ein gewöhnliches Verhältniss ist, wenn man den Alkohol als Oxyd betrachtet. Wenn sich Kalium und Natrium auf Kosten von wasserfreiem Alkohol oxydiren, so entsteht, unter Wasserstoffgasentwickelung, das Hydrat der Basis; es entwickelt sich aber keine Spur von Aether, der doch durch seinen starken Geruch und seine Flüchtigkeit so leicht erkennbar ist. Dieses Verhalten wäre indessen erklärbar durch eine Vereinigung des Aethers mit wasserfreiem Kali, wie wir weiter unten sehen werden. Wenn, von einer anderen Seite, der Aether eine so grosse Verwandtschaft zum Wasser hätte, dass sie durch die der Baryterde zum Wasser nicht überwunden werden könnte, so müsste diese Verwandtschaft bei der Berührung von Wasser und Aether wirksam werden; allein Aether löst Wasser auf, und Wasser Aether, und beide lassen sich wieder durch Destillation oder Verdunstung trennen, ohne dass sich eine Spur Alkohol bildet. Wir werden weiter unten sehen, dass die andere Alkoholart, der Holzgeist, für welchen ganz dieselben theoretischen Ansichten wie für jenen gelten, sich mit wasserfreier Baryterde zu einem krystallisirten Körper verbindet. Wird dieser bis

zu einem gewissen Grade erhitzt, so wird wieder ein Antheil unveränderten Holzgeistes abgeschieden, ohne dass sich Aether und Barythydrat bilden; und wird die übrige Barytverbindung noch stärker erhitzt, so entstehen empyreumatische Producte, Kohle und kohlensaure Baryterde. Es ist klar, dass alle diese nun angeführten Umstände, nach der Ansicht, dass der Alkohol das Hydrat des Aethers sei, ganz unerklärlich sind, während sie dagegen mit der Ansicht, dass er das Oxyd eines eignen Radicals sei, sehr gut übereinstimmen.

Die Erzeugung des Alkohols aus den Zuckerarten durch Gährung ist nun, nachdem wir die Zusammensetzung des ersteren kennen gelernt haben, leicht zu erklären. 1 Atom wasserfreier Rohrzucker und 2 Atome Wasser bilden 4 At. Kohlensäure und 4 At. Alkohol, wie folgende Vergleichung zeigt:

$$\begin{array}{lrrr} \text{1 At. Rohrzucker} = & 12\,C & + 20\,H & + 10\,O \\ \text{2 At. Wasser} = & & 4\,H & + \ \ 2\,O \\ \hline & 12\,C & + 24\,H & + 12\,O. \end{array}$$

$$\begin{array}{lrrr} \text{4 At. Kohlensäure} = & 4\,C & & + \ \ 8\,O \\ \text{4 At. Alkohol} = & 8\,C & + 24\,H & + \ \ 4\,O \\ \hline & 12\,C & + 24\,H & + 12\,O. \end{array}$$

1 Atom Traubenzucker, welcher, nach Brunner, aus $12\,C + 24\,H + 12\,O$ besteht, zerfällt gerade auf in 4 At. Kohlensäure und 4 At. Alkohol.

Es ist hier ,us deutlich einzusehen, warum der Mannazucker, der aus $6\,C + 14\,H + 6\,O$ besteht, nicht in 2 At. Alkohol und 2 At. Kohlensäure zerlegt wird, denn es müssten dabei 2 Atome Wasserstoff sich entweder entwickeln, oder eine andere Verbindung eingehen. Diese zwei Wasserstoffatome halten also durch ihre Verwandtschaften die Bestandtheile des Mannazuckers gegen den katalytischen Einfluss des Ferments zusammen.

Die Anwendung des Alkohols ist sehr bedeutend. Ausser seinem allgemeinsten Verbrauch in mit Wasser gemischtem Zustand, als Getränk, wird er ferner als Brennmaterial, zur Bereitung von Harzfirnissen, als Auflösungsmittel einer Menge organischer und unorganischer Stoffe theils in der Pharmacie, theils in der Chemie, zur Aufbewahrung von thierischen

Stoffen, welche in demselben nicht faulen, weil er ihnen das dazu nöthige Wasser entzieht, und zu vielem anderen Behuf angewendet.

## Ueber Bestimmung der Alkoholmenge in wasserhaltigem Alkohol, Spiritus oder Branntwein.

Die Gewinnung des Branntweins ist ein Erwerbszweig für den Landmann geworden, und der Handel damit ist sehr bedeutend. Damit die Verkäufer den Preis ihrer Waare festsetzen und die Käufer wissen können, was sie bezahlen dürfen, müssen beide die Menge von Alkohol, welcher die eigentliche Waare im Branntwein ist, auszumitteln verstehen. Dies geschieht nur durch Bestimmung des specifischen Gewichts des Branntweins, und setzt dann voraus, dass keine andere fremde Stoffe darin aufgelöst seien, wodurch die Ausmittelung des specifischen Gewichts zu keinem Resultat führen würde. Aller Branntwein, der mit flüchtigen Oelen, Zucker u. dgl. versetzt ist, kann daher auf diese Weise nicht geprüft werden.

In dem Vorhergehenden führte ich schon an, dass sich der Alkohol beim Vermischen mit Wasser in einem ungleichen Verhältniss bei ungleicher Verdünnung zusammenzieht, und dass er, bei ungleicher Verdünnung, durch die Wärme ungleich ausgedehnt wird. Daher gelangt man durch Berechnung von dem, was man vom Alkohol und Wasser für sich weiss, zu keinem richtigen Resultat.

Bis zu Ende des Jahres 1827 bediente man sich in Schweden der Branntweinprobe von Wilcke. Mit dem ersten Januar 1828 hat die schwedische Regierung, auf Gutbefinden der Akademie der Wissenschaften, die Prüfung des Branntweins nach einer bequemeren und sicherern, in Preussen und Frankreich schon eingeführten, Methode festgesetzt, wodurch der Gehalt des Branntweins an wasserfreiem Alkohol sogleich in Procent ausgemittelt wird, und wobei man nur die Temperatur des Branntweins zu bestimmen hat, ohne nöthig zu haben, ihn bis zu einer gewissen Normaltemperatur zu erwärmen oder zu erkälten.

Da im Handel der Branntwein gemessen und nicht gewogen wird, so hat man es am vortheilhaftesten gefunden,

die Probe dem Volum und nicht dem Gewicht nach festzusetzen, wiewohl letzteres viel genauer werden kann und nicht den durch die Temperatur veranlassten Veränderlichkeiten unterworfen ist; dagegen aber ist das Wägen des Branntweins im Handel so unbequem, dass die grössere Genauigkeit der Probe bei Seite gesetzt werden muss.

Bei jeder Probe nach Volum muss das Volum des Alkohols zu einem gewissen Wärmegrad bestimmt werden, der für Schweden + 20° war. In England ist er + 60° Fahr., = 15°,55 Celsius. In Preussen hat man dieselbe Temperatur angenommen, und in Frankreich + 15°. Da dies ungefähr die Mitteltemperatur ist, bei der Branntwein gewöhnlich gemessen und geprüft wird, und da sie zugleich für Schweden anwendbar macht, was von Gay-Lussac für Frankreich ausgearbeitet wurde und was gewiss das Vollständigste und Bequemste zum allgemeinen Gebrauch ist, was man bis jetzt in diesem Fache hat, so hat die Regierung auch für Schweden zu + 15° die Temperatur festgesetzt, bei welcher bei der Prüfung des Branntweins das Volum des Alkohols bestimmt werden soll.

In Frankreich bedienten sich die Gelehrten des Aräometers von Beaumé, die Regierung dagegen gebrauchte die noch ältere Probe von Cartier, welches Instrument ungefähr nach demselben Princip wie das von Beaumé graduirt war und im destillirten Wasser 10 Gr., und 28° bei 78 Proc. Alkoholgehalt zeigte. Alle Grade waren gleich gross und machten $^1/_{18}$ vom Abstande zwischen jenen beiden Punkten aus, zeigten also um so weniger die Vermehrung des Alkoholgehalts an, je höher die Grade stiegen.

Seit 1730 bediente man sich in England zur Branntweinprüfung eines Aräometers, welches Clarke's Hydrometer genannt wurde. Clarke hatte dasselbe von Messing construirt und mit abnehmbaren Gewichten versehen, um den kleinen Stiel zwischen der oberen und unteren Kugel herabzudrücken, welche Gewichte den Temperatur-Veränderungen entsprachen. Man hatte festgesetzt, dass Branntwein von 0,916, bei + 60° Fahr., seine richtige Stärke als Handelswaare hätte, und dies wurde Probespiritus genannt. Man untersuchte dann zuerst die Temperatur der Flüssigkeit, hing dann dem Instrument das Gewicht an, welches mit dem

beobachteten Thermometergrad bezeichnet war, und senkte dasselbe ein, welches dann im Probespiritus bis zu einem gewissen Hauptzeichen am Stiele sank. Ueber und unter diesem Zeichen war dieser graduirt, und die Grade darüber wurden Ober-, und die darunter Unter-Probe genannt, nach welchem nun der Werth des Branntweins bestimmt wurde. Diese Grade zeigten an, wie viel Wasser der oberen Probe zugelegt, oder wie viel von der unteren abgezogen werden musste, um sie als Probespiritus zu haben. Dieser Bestimmung mangelte indessen die erforderliche Zuverlässigkeit, und das Parlament beschloss daher eine Revision dieses Gegenstandes. Sir Charles Blagden unterzog sich, in Verbindung mit Gilpin, dieser Arbeit, und ihre ersten Versuche wurden 1790 publicirt. Man bemerkte darin mehrere Quellen zu Fehlern, die hätten vermieden werden können, und die Versuche wurden daher noch einmal mit Beobachtung aller der als nothwendig erachteten Vorsichtsmassregeln wiederholt. Auch diese Reihe von Versuchen wurde, noch ehe sie herauskam, strenge getadelt, und Gilpin hatte den rühmlichen Eifer, diese Versuche zum dritten Mal zu wiederholen *); sie wurden von ihm in 102 Tabellen in den Philosophical Transactions für 1794 bekannt gemacht, und sie sind die Basis von Allem, was man seitdem für eine richtige Branntweinprüfung hinzugefügt hat. Gilpin bestimmte das specifische Gewicht der Alkoholmischungen, nachdem er abgewogene Quantitäten von Wasser mit abgewogenen Quantitäten von Alkohol von 0,825 vermischt hatte, bei + 60° Fahr. 40 solcher Mischungen wurden für jede

*) Als einen Beweis, wie schwer es ist, in solchen Fällen alle Anlässe zu Fehlern vorauszusehen, möge bemerkt werden, dass, als Gilpin bei der dritten Wiederholung seiner Versuche alles beobachtete, was er theils selbst, theils Andere bei seinen ersten bemerkt hatten, er keine Rücksicht auf die Quantität Luft nahm, welche von den gewogenen Flüssigkeiten verdrängt wird, und welche, bei dem von ihm angewendeten, empfindlichen Wägungsapparat, selbst nach verschiedenem Barometerstand, bemerklichen Einfluss haben konnte, obgleich man zugeben muss, dass dieser Einfluss von keiner Bedeutung bei Versuchen für practische Endzwecke ist, da er das spec. Gewicht kaum mehr als um 0,0001 ändert, wenn man dasselbe auf den luftleeren Raum reducirt.

Temperatur abgewogen, und eine solche Reihe wurde für jeden 5ten Grad auf Fahrenheit's Skale von + 30° bis + 100° (d. h. von — 1°,11 bis 37°,8 Celsius) bestimmt, und bestand aus nicht weniger als 600 Wägungs-Resultaten.

Bedeutende Verbesserungen wurden darauf von Atkin und Syke mit den in England gebräuchlichen Branntweinproben gemacht, da sich aber dieselben nur auf den Probespiritus der Engländer beziehen und überdiess von solcher Art sind, dass ihre Beschreibung verwickelt werden würde, so übergehe ich sie.

In Preussen hatte Richter Branntweinwagen zu verfertigen angefangen, wodurch das spec. Gewicht der Flüssigkeit bestimmt wurde, welches man alsdann mit einer Tabelle verglich, die anzeigte, wie viel Procent Alkohol die Flüssigkeit dem Gewicht nach enthielt. Da dies aber wiederum bei einer allgemeineren Anwendung im Handel und in Beziehung auf die Abgaben, wo nach Maass bestimmt wurde, eine Rechnung erforderlich machte, so liess die Regierung von der Akademie der Wissenschaften zu Berlin die Principien für eine sichere und bequeme Probe aufsuchen, und die Ausarbeitung wurde von Tralles unternommen. Er legte Gilpin's Resultate seinen Bestimmungen zu Grunde, und verwandelte den procentischen Gehalt dem Gewicht nach in den procentischen Gehalt dem Volum nach, für einen Alkohol, der bei + 60° Fahrh., verglichen mit Wasser von derselben Temperatur, 0,7946 spec. Gewicht, oder 0,7939 spec. Gewicht hatte, wenn der Alkohol von + 60° mit Wasser in seinem Maximum von Dichtigkeit verglichen wurde. Gilpin's Alkohol von 0,825 musste dann dem Gewicht nach aus 0,892 Alkohol und 0,108 Wasser bestehen, oder 92,6 Proc. von seinem Volum wasserfreien Alkohol enthalten. Folgende von Tralles berechnete Tabellen setzen das Wasser immer im Maximum von Dichtigkeit voraus, verglichen mit der spirituösen Flüssigkeit bei der angegebenen Temperatur.

Die folgende Tabelle zeigt den Alkoholgehalt in Procent vom Volum der Flüssigkeit an, welches den in der zweiten Columne angegebenen specifischen Gewichten entspricht, bestimmt bei der für diese Berechnungen angenommenen Normaltemperatur von + 60° Fahrenh. oder + 15°,55 Cels.

**Tab. 1.**

| Alkohol in Procent, dem Volum nach | Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. = 15°,55 Cels. | Unterschiede zwischen den spec. Gew. | Alkohol in Procent, dem Volum nach | Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. = 15°,55 Cels. | Unterschiede zwischen den spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,9991 | | 40 | 0,9510 | 16 |
| 1 | 9976 | 15 | 41 | 9494 | 16 |
| 2 | 9961 | 15 | 42 | 9478 | 16 |
| 3 | 9947 | 14 | 43 | 9461 | 17 |
| 4 | 9933 | 14 | 44 | 9444 | 17 |
| 5 | 9919 | 14 | 45 | 9427 | 17 |
| 6 | 9906 | 13 | 46 | 9409 | 18 |
| 7 | 9893 | 13 | 47 | 9391 | 18 |
| 8 | 9881 | 12 | 48 | 9373 | 18 |
| 9 | 9869 | 12 | 49 | 9354 | 19 |
| 10 | 9857 | 12 | 50 | 9335 | 19 |
| 11 | 9845 | 12 | 51 | 9315 | 20 |
| 12 | 9834 | 11 | 52 | 9295 | 20 |
| 13 | 9823 | 11 | 53 | 9275 | 20 |
| 14 | 9812 | 11 | 54 | 9254 | 21 |
| 15 | 9802 | 10 | 55 | 9234 | 20 |
| 16 | 9791 | 11 | 56 | 9213 | 21 |
| 17 | 9781 | 10 | 57 | 9192 | 22 |
| 18 | 9771 | 10 | 58 | 9170 | 22 |
| 19 | 9761 | 10 | 59 | 9148 | 22 |
| 20 | 9751 | 10 | 60 | 9126 | 22 |
| 21 | 9741 | 10 | 61 | 9104 | 22 |
| 22 | 9731 | 10 | 62 | 9082 | 22 |
| 23 | 9720 | 11 | 63 | 9059 | 23 |
| 24 | 9710 | 10 | 64 | 9036 | 23 |
| 25 | 9700 | .10 | 65 | 9013 | 23 |
| 26 | 9689 | 11 | 66 | 8989 | 24 |
| 27 | 9679 | 10 | 67 | 8965 | 24 |
| 28 | 9668 | 11 | 68 | 8941 | 24 |
| 29 | 9657 | 11 | 69 | 8917 | 24 |
| 30 | 9646 | 11 | 70 | 8892 | 25 |
| 31 | 9634 | 12 | 71 | 8867 | 25 |
| 32 | 9622 | 12 | 72 | 8842 | 25 |
| 33 | 9609 | 13 | 73 | 8817 | 25 |
| 34 | 9596 | 13 | 74 | 8791 | 26 |
| 35 | 9583 | 13 | 75 | 8765 | 26 |
| 36 | 9570 | 13 | 76 | 8739 | 26 |
| 37 | 9556 | 14 | 77 | 8712 | 27 |
| 38 | 9541 | 15 | 78 | 8685 | 27 |
| 39 | 9526 | 15 | 79 | 8658 | 27 |

| Alkohol in Procent, dem Volum nach. | Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. = 15°,55 Cels. | Unterschiede zwischen den spec. Gew. | Alkohol in Procent, dem Volum nach. | Spec. Gew. der Flüssigk. bei + 60° Fahr. = 15°,55 Cels. | Unterschiede zwischen den spec. Gew. |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 0,8631 | 27 | 91 | 0,8299 | 33 |
| 81 | 8603 | 28 | 92 | 8265 | 34 |
| 82 | 8575 | 28 | 93 | 8230 | 35 |
| 83 | 8547 | 28 | 94 | 8194 | 36 |
| 84 | 8518 | 29 | 95 | 8157 | 37 |
| 85 | 8488 | 30 | 96 | 8118 | 39 |
| 86 | 8458 | 30 | 97 | 8077 | 41 |
| 87 | 8428 | 30 | 98 | 8034 | 43 |
| 88 | 8397 | 31 | 99 | 7988 | 46 |
| 89 | 8365 | 32 | 100 | 7939 | 49 |
| 90 | 8332 | 33 | | | |

Die dritte Columne enthält die Unterschiede zwischen den über einander stehenden specifischen Gewichten *). Mit dieser ihrer Angabe wird bezweckt, dass man den Alkoholgehalt in einer Flüssigkeit berechnen kann, deren spec. Gewicht bei + 15°,55 zwischen zwei in der Tabelle angegebenen Zahlen fällt. Wir wollen voraussetzen, das spec. Gewicht der Flüssigkeit sei 0,9260, welches einen Gehalt zwischen 53 und 54 Proc. Alkohol anzeigt. 0,9275, die nächste grössere Zahl entspricht 53 Procent. Werden nun 0,9260 davon abgezogen, so bleiben 15. Der Unterschied zwischen dem specifischen Gewicht von 53 und 54 Procent Alkohol ist nach der Tabelle 21. Es ist klar, dass wenn diese Zahl die Vermehrung um ein Procent anzeigt, man sogleich findet, wie viel 15 anzeigt, denn 21 : 1,00 = 15 : 0,71; woraus also folgt, dass der Branntwein 53,71 Proc. Alkohol enthält. Will man aber keine Decimalbrüche brauchen, so

*) Dass diese so ungleichförmig zunehmen, rührt theils davon her, dass die Reihe wirklich unregelmässig ist, theils davon, dass die in der Tabelle aufgestellten Zahlen nach Art der Decimalbrüche abgekürzt sind, wodurch manche Zahlen etwas grösser und andere etwas kleiner als die absolut präcisen sind, aber immer mit Grössen, die auf die Genauigkeit, zu der man beim Gebrauche der Tabelle kommen kann und zu kommen braucht, keinen wesentlichen Einfluss haben.



wird 15 Zähler von einem Bruch mit 21 zum Nenner, der Alkolgehalt ist dann nämlich $53^{15}/_{21}$ Proc.

Will man dagegen das procentische Gewicht des Alkohols im Branntwein bestimmen, so multiplicirt man das Volum des Alkohols mit 0,7939, und dann verhält sich die Zahl, welche das spec. Gewicht des Branntweins ausdrückt, zu dem Product dieser Multiplication, wie 100 zu der gesuchten Zahl. In dem eben angeführten Beispiel sind 53,71 $\times$ 0,7939 = 42,64, und 0,9260 : 0,4264 = 100 : 46, woraus also folgt, dass der Branntwein 0,46 seines Gewichts Alkohol enthält, und woraus wiederum folgt, dass 0,54 oder der Rest in 100, Wasser ist.

Aber bei Messungen der Stärke spirituöser Flüssigkeiten ist es oft nicht so leicht, sie gleichförmig durch die ganze Masse zu der für die Tabelle angesetzten Normaltemperatur zu bringen; es würde daher eine grosse Bequemlichkeit sein, für jeden Thermometergrad, bei dem die Probe gemacht werden kann, eine solche Tabelle zu haben, denn wenn die Temperatur unter + 15°,55 oder 60° Fahr. ist, so hat der Branntwein ein grösseres, und wenn sie darüber ist, ein geringeres spec. Gewicht. Um diesem abzuhelfen, berechnete Tralles die beiden hier beigefügten Tabellen, von denen die eine die wirkliche Veränderung des spec. Gewichts beim Branntwein für jeden 5ten Fahrenheit'schen Grad angibt, und die mit der Correction für die Abweichung im Resultat gemacht sind, welche durch die Volumveränderung des Glases, das man entweder beim Wägen in den Branntwein einsenkt, oder in welchem der Branntwein gewogen wird, entsteht.

Tab. II. zeigt die durch Wärme entstehenden Ver-

| Alkohol in Proc. dem Volum nach | Spec. Gewicht bei + 60° Fahr. | Zahlen, welche zu dem specifischen Gewicht addirt, das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Columne angezeigten Temperatur ausdrücken. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | + 55° | 50° | 45° | 40° | 35° | 30° |
| 0 | 0,9991 | 4 | 7 | 9 | 9 | 9 | 7 |
| 5 | 9919 | 4 | 7 | 9 | 10 | 10 | 9 |
| 10 | 9857 | 5 | 9 | 12 | 14 | 15 | 15 |
| 15 | 9802 | 6 | 12 | 17 | 21 | 23 | 25 |
| 20 | 9751 | 8 | 16 | 23 | 29 | 35 | 39 |
| 25 | 9700 | 10 | 21 | 31 | 39 | 48 | 56 |
| 30 | 9646 | 13 | 26 | 39 | 51 | 62 | 73 |
| 35 | 9583 | 16 | 31 | 46 | 61 | 75 | 89 |
| 40 | 9510 | 18 | 35 | 52 | 70 | 87 | 103 |
| 45 | 9427 | 19 | 39 | 57 | 76 | 94 | 112 |
| 50 | 9335 | 20 | 40 | 60 | 80 | 99 | 118 |
| 55 | 9234 | 21 | 42 | 63 | 84 | 104 | 124 |
| 60 | 9126 | 22 | 43 | 65 | 86 | 107 | 127 |
| 65 | 9013 | 22 | 45 | 67 | 88 | 109 | 130 |
| 70 | 8892 | 22 | 45 | 68 | 90 | 112 | 133 |
| 75 | 8765 | 23 | 46 | 68 | 91 | 113 | 135 |
| 80 | 8631 | 23 | 47 | 70 | 92 | 115 | 137 |
| 85 | 8488 | 23 | 47 | 70 | 93 | 116 | 139 |
| 90 | 8332 | 24 | 48 | 71 | 94 | 117 | 140 |

Diese Tabelle hat daher nur eine sehr geringe Brauchbarkeit bei der Branntweinprüfung, aber da sie die durch bestimmte Temperaturwechsel entstehende positive Volumveränderung der ungleichen Mischungen ausdrückt, so hat sie einen wissenschaftlichen Werth, wegen dessen ich sie beifüge.

Die andere Tabelle dagegen drückt die Veränderungen

änderungen im specifischen Gewicht des Branntweins.

| Alkohol in Proc. vom Volum. | Spec. Gewicht bei + 60° Fahr. | Zahlen, welche, von dem spec. Gewicht **subtrahirt**, das spec. Gewicht der Flüssigkeit bei dem von der Columne angezeigten Thermometergrad angeben. | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 65° | 70° | 75° | 80° | 85° | 90° | 95° | 100° |
| 0 | 0,9991 | 5 | 11 | 17 | 24 | 32 | 40 | 50 | 60 |
| 5 | 9919 | 5 | 11 | 18 | 25 | 33 | 42 | 51 | 62 |
| 10 | 9857 | 6 | 13 | 20 | 29 | 37 | 47 | 57 | 68 |
| 15 | 9802 | 7 | 15 | 25 | 34 | 44 | 55 | 67 | 79 |
| 20 | 9751 | 9 | 19 | 30 | 41 | 53 | 66 | 79 | 93 |
| 25 | 9700 | 11 | 24 | 36 | 50 | 63 | 78 | 93 | 109 |
| 30 | 9646 | 14 | 28 | 43 | 59 | 75 | 91 | 108 | 125 |
| 35 | 9583 | 17 | 33 | 50 | 68 | 86 | 104 | 122 | 141 |
| 40 | 9510 | 18 | 37 | 56 | 75 | 94 | 114 | 134 | 154 |
| 45 | 9427 | 20 | 40 | 60 | 80 | 101 | 122 | 143 | 164 |
| 50 | 9335 | 21 | 42 | 63 | 84 | 106 | 128 | 150 | 173 |
| 55 | 9234 | 22 | 43 | 65 | 87 | 109 | 132 | 155 | 178 |
| 60 | 9126 | 22 | 44 | 67 | 90 | 113 | 136 | 159 | 183 |
| 65 | 9013 | 22 | 45 | 68 | 92 | 115 | 138 | 162 | 187 |
| 70 | 8892 | 23 | 46 | 69 | 93 | 117 | 141 | 165 | 190 |
| 75 | 8765 | 23 | 46 | 70 | 94 | 119 | 143 | 167 | 192 |
| 80 | 8631 | 23 | 47 | 71 | 96 | 120 | 144 | 169 | 194 |
| 85 | 8488 | 24 | 48 | 72 | 96 | 121 | 145 | 170 | 195 |
| 90 | 8332 | 24 | 48 | 72 | 97 | 121 | 146 | 171 | 196 |

des specifischen Gewichts bei denselben Temperaturen aus, so wie man sie unmittelbar durch Wägung in Glas oder durch Einsenkung von **Glas** findet. Es ist hierbei wohl zu beachten, dass die Tabelle nicht für den Fall passt, wo das Wägen durch Einsenkung einer **Wage von Messing** oder eines **Aräometers von Messing** geschieht.

**Tab. III.** zeigt das ungleiche specifische Gewicht des unmittelbare Resultat beim Wägen ver-

| Alkohol Procent. | Temperatur. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30° F. | 35° F. | 40° F. | 45° F. | 50° F. | 55° F. |
| 0 | 9994 | 9997 | 9997 | 9998 | 9997 | 9994 |
| 5 | 9924 | 9926 | 9926 | 9926 | 9925 | 9922 |
| 10 | 9868 | 9868 | 9868 | 9867 | 9865 | 9861 |
| 15 | 9823 | 9822 | 9820 | 9817 | 9813 | 9807 |
| 20 | 9786 | 9782 | 9777 | 9772 | 9766 | 9759 |
| 25 | 9752 | 9745 | 9737 | 9729 | 9720 | 9709 |
| 30 | 9715 | 9705 | 9694 | 9683 | 9671 | 9658 |
| 35 | 9668 | 9655 | 9641 | 9627 | 9612 | 9598 |
| 40 | 9609 | 9594 | 9577 | 9560 | 9544 | 9527 |
| 45 | 9535 | 9518 | 9500 | 9482 | 9464 | 9445 |
| 50 | 9449 | 9431 | 9413 | 9393 | 9374 | 9354 |
| 55 | 9354 | 9335 | 9316 | 9295 | 9275 | 9254 |
| 60 | 9249 | 9230 | 9210 | 9189 | 9168 | 9147 |
| 65 | 9140 | 9120 | 9099 | 9078 | 9056 | 9034 |
| 70 | 9021 | 9001 | 8980 | 8958 | 8936 | 8913 |
| 75 | 8896 | 8875 | 8854 | 8832 | 8810 | 8787 |
| 80 | 8764 | 8743 | 8721 | 8699 | 8676 | 8653 |
| 85 | 8623 | 8601 | 8579 | 8556 | 9533 | 8510 |
| 90 | 8469 | 8446 | 8423 | 8401 | 8379 | 8355 |

Beim Gebrauche dieser Tabelle können zwei leicht zu machende Rechnungen vorkommen. *a)* Die erste besteht darin, dass, wenn zwar die beobachtete Temperatur, nicht aber das specifische Gewicht, genau mit einer der in der Tabelle angegebenen übereinstimmt, man den Alkoholgehalt berechnet, welcher dem beobachteten specifischen Gewicht entspricht. Dies wird am besten durch ein Beispiel klar. Angenommen, man habe die Temperatur des Branntweins zu + 50° Fahr., und das spec. Gewicht zu 0,8980 gefunden. Suchen wir seine Stelle in der Tabelle unter der Temperatur + 50°, so finden wir den Alkoholgehalt des Branntweins höher als 65, aber geringer als 70. Wir ziehen dann das beobachtete spec. Gewicht von der nächsten grösseren Zahl in der Tabelle, d. h. der, welche 65 Proc. entspricht, ab. Diese Zahl ist 0,9056, welche, wenn 0,8980 abgezogen wird,

Branntweins bei ungleichen Wärmegraden, wie sich das mittelst eines Körpers von Glas zeigt *).

| Alkohol Procent. | Temperatur. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 60° F. | 65° F. | 70° F. | 75° F. | 80° F. | 85° F. |
| 0 | 9991 | 9987 | 9981 | 9976 | 9970 | 9962 |
| 5 | 9919 | 9915 | 9909 | 9903 | 9897 | 9889 |
| 10 | 9857 | 9852 | 9845 | 9839 | 9831 | 9823 |
| 15 | 9802 | 9796 | 9788 | 9779 | 9771 | 9761 |
| 20 | 9751 | 9743 | 9733 | 9723 | 9713 | 9701 |
| 25 | 9700 | 9690 | 9678 | 9666 | 9653 | 9640 |
| 30 | 9646 | 9633 | 9619 | 9605 | 9590 | 9574 |
| 35 | 9583 | 9567 | 9551 | 9535 | 9518 | 6500 |
| 40 | 9510 | 9493 | 9474 | 9456 | 9438 | 9419 |
| 45 | 9427 | 9408 | 9388 | 9369 | 9350 | 9329 |
| 50 | 9335 | 9315 | 9294 | 9274 | 9253 | 9232 |
| 55 | 9234 | 9213 | 9192 | 9171 | 9150 | 9128 |
| 60 | 9126 | 9105 | 9083 | 9061 | 9039 | 9016 |
| 65 | 9013 | 8992 | 8969 | 8947 | 8924 | 8901 |
| 70 | 8892 | 8870 | 8847 | 8825 | 8801 | 8778 |
| 75 | 8765 | 8743 | 8720 | 8697 | 8673 | 8649 |
| 80 | 8631 | 8609 | 8585 | 8562 | 8538 | 8514 |
| 85 | 8488 | 8465 | 8441 | 8418 | 8394 | 8370 |
| 90 | 8332 | 8309 | 8285 | 8262 | 8238 | 8214 |

76 gibt. Wir nehmen dann den Unterschied im specifischen Gewicht zwischen 65- und 70procentigem Alkohol, welcher 0,9056 — 0,8936 = 120 ist. Da diese 120 aber 5 Procent anzeigen, so fragt sich, wie viel bedeuten dann 76? Die Antwort ist 120 : 5 = 76 : 3,89, was nun das ist, was der Branntwein mehr als 65 Proc. enthält, so dass der ganze Gehalt 68,89 Proc. wird. *b)* Der zweite Fall besteht darin, dass man, wenn die Temperatur zwischen die in der Tabelle angegebenen Grade fällt, von der beobachteten Temperatur und dem spec. Gewicht die Alkoholprocente berechnet. Ein Beispiel erklärt auch hier besser, als die blosse Regel.

---

*) Das heisst hier: wenn man entweder den Branntwein in einer Flasche wiegt, oder in denselben eine Glasperle oder ein Aräometer von Glas senkt.

Nehmen wir an, man habe + 78° Fahrenh. Temperatur und 0,9360 spec. Gewicht gefunden. Vergleicht man diese Zahlen mit den in der Columne für + 75° und + 80° Fahr. angegebenen, so sieht man sogleich ohne alle weitere Rechnung, dass der Gehalt des Branntweins zwischen 40 und 45 Proc. fällt. Es fragt sich nun, welches würde das spec. Gewicht von Branntwein von 40 und 45 Proc. Alkoholgehalt bei + 78° sein? Dies wird auf folgende Art beantwortet: man nimmt den Unterschied der beiden Zahlen, welche bei + 75° und bei + 80° 40 Procent entsprechen. Dieser ist hier 0,9456 — 0,9138 = 18. Dieser Unterschied zeigt an, dass das spec. Gewicht durch eine um 5° erhöhte Temperatur um 18 vermindert wird; aber +78° ist 3° mehr als + 75°, und daraus folgt also, dass wie 5 : 18 = 3 : 10,8. Werden diese 10,8 von der Zahl abgezogen, welche das spec. Gewicht von 40procentigem Alkohol bei +75° anzeigt, so erhält man das spec. Gewicht von 40procentigem Alkohol bei +78°. Die Zahlen sind hier 0,9456 — 10,8 = 0,94452. Auf gleiche Weise findet man, dass 45procentiger Alkohol bei + 78° ein spec. Gew. von 0,93576 hat; denn 0,9369 — 0,9350 = 19, und 5 : 19 = 3 : 11,4. Nachdem wir also nun gefunden haben, dass 40procentiger Alkohol bei + 78° ein spec. Gewicht hat von 0,9445 und 45procentiger 0,9358 (mit Weglassung der 5ten Decimalstelle), so hat man dieselbe Rechnuug wie im ersten Beispiel, nämlich das beobachtete spec. Gewicht von der grösseren Zahl, die 40 Proc. anzeigt, zu subtrahiren, was 0,9445 — 0,9360 = 85 gibt, und das spec. Gewicht für 45 Proc. von der für 40 Proc., nämlich 0,9445 — 0,9358 = 87, aber wie 87 : 5 = 85 : 4,9, welche also, zu 40 gelegt, einen Gehalt von 44,9 Proc. Alkohol anzeigen.

In den Fällen, wo man sich zu diesen Bestimmungen eines Aräometers von Messing bedienen würde, kann man folgende Reductions-Anweisung gebrauchen, wobei die unter der Temperatur stehenden Zahlen von dem spec. Gewicht abgezogen, wenn die Temperatur unter + 60°, und dazu addirt werden, wenn sie darüber ist. Für +60° bedarf es natürlicherweise keiner Correction.

| Fahrenh. Grade | 30° | 35 | 40 | 45 | 50 | 55 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zahl zu subtrah. | — 5 | — 4 | — 3 | — 2 | — 2 | — 1 |
| Fahrenh. Grade | 65° | 70 | 75 | 80 | 85 | |
| Zahl zu addiren | + 1 | + 2 | + 2 | + 3 | + 4 | |

Die oben aufgestellten Tabellen leiten zur Beantwortung der Frage: wieviel Procent Alkohol enthält der Branntwein von seinem Volum, wenn es bei der Normaltemperatur + 60° Fahr. wäre? Wenn aber der Branntwein z. B. +80° beim Messen und bei der Probe hat, so wird das Resultat der Probe nicht Alkohol in Procent von dem Volum, welches er dann hat, sondern von dem, welches er beim Abkühlen bis zu + 60° bekommt. Wird z. B. derselbe 49¼procentige Branntwein das eine Mal im Keller bei + 40° Fahr. (9° Cels.) gemessen, und das andere Mal, wenn er an einem warmen Sommertag vom Schiff oder Wagen geladen wird und er eine Temperatur von + 80° (26¾° Cels.) hat, so entsteht im letzteren Falle eine Volumvermehrung von 14 Kannen auf 1000, und folglich ein scheinbar grösserer Gehalt von 6,9 Kannen Alkohol. Es ist deshalb für alle solche Fälle bei dieser Waare eine bestimmte Normaltemperatur nothwendig, und nicht allein für die Temperatur, wobei der Alkoholgehalt durch die Probe ausgemittelt, sondern auch für die Temperatur, wobei das Volum des Branntweins gemessen werden soll. Da es nicht angeht, denselben für das Messen zu erwärmen oder abzukühlen, so muss sein Volum für die Normaltemperatur aus dem berechnet werden können, welches man durch Messen bei einer anderen Temperatur für ihn findet. Um eine solche Berechnung zu machen, wollen wir einen Branntwein von 49,25 Proc. Alkoholgehalt bei + 60° annehmen, der eine Temperatur von + 75° hat.

Wir suchen dann sein spec. Gewicht in Tab. I. auf, und finden für 49 Proc. 0,9354. Für die 0,25 Proc., welche der Branntwein darüber hält, bekommen wir das spec. Gewicht dadurch, dass, da die Tabelle eine Vermehrung um

1 Proc. im Alkoholgehalt anzeigt und sich das spec. Gewicht mit 19 vermindert, so muss sich verhalten 1,00 : 19 = 0,25 : 4,75, welche, von 0,9354 abgezogen (mit gewöhnlicher Abkürzung des Decimalbruchs), 0,9349 geben. Dies ist nun das specifische Gewicht für + 60°. Es wird zu + 75° nach der Tab. II. auf die Weise reducirt, dass man die Zahlen, welche 45 und 50 Procent entsprechen, aufsucht; der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist 63 — 60 = 3; diese 3 entsprechen 5 Procent; es heisst dann: 5 Proc. : 3 = 4,25 Proc. : 2,55. Diese 2,55 addirt man nun zu 60 (oder was 45 Procent entspricht), gibt 62,55 für 49,25

**Tab. IV.** zeigt den wirklichen Gehalt von Alkohol, bei Flüssigkeit bei dem Thermometergrad

| Alkohol-gehalt Procent. | Temperatur. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 30° F. | 35° F. | 40° F. | 45° F. | 50° F. | 55° F. |
| 0 | 9994 | 9997 | 9997 | 9998 | 9997 | 9994 |
| 5 | 9924 | 9926 | 9926 | 9926 | 9925 | 9922 |
| 10 | 9868 | 9869 | 9868 | 9867 | 9865 | 9861 |
| 15 | 9823 | 9822 | 9820 | 9817 | 9813 | 9807 |
| 20 | 9786 | 9782 | 9777 | 6772 | 9766 | 9759 |
| 25 | 9753 | 9746 | 9738 | 9729 | 9720 | 9709 |
| 30 | 9717 | 9707 | 9695 | 9684 | 9672 | 9659 |
| 35 | 9671 | 9658 | 9644 | 9629 | 9614 | 9599 |
| 40 | 9615 | 9598 | 9581 | 9563 | 9546 | 9528 |
| 45 | 9544 | 9525 | 9506 | 9486 | 9467 | 9447 |
| 50 | 9460 | 9440 | 9420 | 9399 | 9378 | 9356 |
| 55 | 9368 | 9347 | 9325 | 9302 | 9279 | 9256 |
| 60 | 9267 | 9245 | 9222 | 9198 | 9174 | 9150 |
| 65 | 9162 | 9138 | 9113 | 9088 | 9063 | 9038 |
| 70 | 9046 | 9021 | 8996 | 8970 | 8944 | 8917 |
| 75 | 8925 | 8899 | 8873 | 8847 | 8820 | 8792 |
| 80 | 8798 | 8771 | 8744 | 8716 | 8688 | 8659 |
| 85 | 8663 | 8635 | 8606 | 8577 | 8547 | 8517 |
| 90 | 8517 | 8486 | 8455 | 8725 | 8395 | 8363 |

Proc.

Proc., die von 0,9349 abgezogen werden, was (mit gewöhnlicher Abkürzung) 0,9276 für das spec. Gewicht von 49,25 Proc. Branntwein bei + 75° gibt. Nun sagt man: wie sich die Zahl, die das spec. Gewicht bei + 75° ausdrückt, sich zu der Zahl für das spec. Gewicht bei + 60° verhält, so verhält sich die Anzahl der abgemessenen Kannen bei + 75° zu der, welche für + 60° gesucht wird; wird nämlich die Anzahl der Kannen zu 1000 angenommen, so ist 0,9349 : 0,9246 = 1000 : 992,2. Wenn aber 1000 Kannen bei + 60° 492,5 Kannen wasserfreien Alkohol enthalten, so können 992,2 nur 488,6 enthalten.

+ 60° gemessen, in Procent von dem Volum, welches die hat, wobei die Probe gemacht wird.

| Alkoholgehalt Procent. | Temperatur. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 60° F. | 65° F. | 70° F. | 75° F. | 80° F. | 85° F. |
| 0 | 9901 | 9987 | 9981 | 9976 | 9970 | 9962 |
| 5 | 9919 | 9915 | 9909 | 9903 | 9897 | 9889 |
| 10 | 9857 | 9852 | 9845 | 9839 | 9831 | 9823 |
| 15 | 9802 | 9796 | 9788 | 9779 | 9771 | 9761 |
| 20 | 9751 | 9743 | 9733 | 9722 | 9711 | 9700 |
| 25 | 9700 | 9690 | 9678 | 9665 | 9652 | 9638 |
| 30 | 9646 | 9632 | 9618 | 9603 | 9588 | 9572 |
| 35 | 9583 | 9566 | 9549 | 9532 | 9514 | 9495 |
| 40 | 9510 | 9491 | 9472 | 9452 | 9433 | 9412 |
| 45 | 9427 | 9406 | 9385 | 9364 | 9342 | 9320 |
| 50 | 9335 | 9313 | 9290 | 9267 | 9244 | 9221 |
| 55 | 9234 | 9211 | 9187 | 9163 | 9139 | 9114 |
| 60 | 9126 | 9102 | 9076 | 9051 | 9026 | 9000 |
| 65 | 9013 | 8988 | 8962 | 8936 | 8909 | 8882 |
| 70 | 8892 | 8866 | 8839 | 8812 | 8784 | 8756 |
| 75 | 8765 | 8738 | 8710 | 8681 | 8652 | 8622 |
| 80 | 8631 | 8602 | 8573 | 8544 | 8514 | 8483 |
| 85 | 8488 | 8458 | 8427 | 8396 | 8365 | 8333 |
| 90 | 8332 | 8300 | 8268 | 8236 | 8204 | 8171 |

Obgleich diese Berechnungen eigentlich nicht schwer sind oder mehr als gewöhnliches Rechnen erfordern, so werden sie doch durch eine andere Tabelle entbehrlich, welche diese Rechnungen schon gemacht enthält, und die also zeigt, wie viel Procent vom Volum der Flüssigkeit, bei der Temperatur, welche sie während der Probe hat, Alkohol sind, gemessen bei + 60°, wodurch also das Resultat der zuletzt angeführten Rechnung unmittelbar in der Tabelle angegeben wird.

Die oben (pag. 158.) angeführte Reduction für Messing auf Glas, gilt auch bei dieser Tabelle. Im Uebrigen gebraucht man diese Tabelle nach denselben, bei Tab. III. gegebenen Vorschriften.

Ein anderer Umstand bei Behandlung des Branntweins ist die Verdünnung eines stärkeren Branntweins bis auf einen bestimmten niedrigeren Procentgehalt. Dies kommt nicht selten vor und erfordert, wenn es leicht und sicher bewerkstelligt werden soll, eine vorhergehende Rechnung, die an sich selbst ganz leicht ist. Für diese Operation eignen sich vorzüglich gut Tabellen, die nach Procentgehalt dem Gewicht nach berechnet sind, weil man dann sogleich sieht, ein wie grosses Gewicht Wasser man zuzusetzen hat. In diesem Falle muss man also, nach der schon gegebenen Anweisung, die Volum-Procente des Alkohols auf Gewichts-Procente reduciren, da das Fehlende an 100 der Wassergehalt des Branntweins dem Gewicht nach ist. Man habe einen Spiritus von 77 Proc., der durch Verdünnung zu Branntwein von 49 Proc. gemacht werden soll. Durch Rechnung, die hier anzuführen überflüssig wäre, findet man dann, dass 77 Volum-Procente dem Gewichte nach 70 Procent Alkohol und 30 Procent Wasser entsprechen, und dass 49 Volum-Procente 41,5 Alkohol und 58,5 Procent Wasser dem Gewicht nach entsprechen. Man sagt dann: wie 41,5 : 58,5 = 70 : 98,65. Aber der stärkere Spiritus enthält seine 70 Gewichtstheile Alkohol schon mit 30 Gewichtstheilen Wassers verbunden; werden diese von 98,65 abgezogen, so bleiben 68,65 Th. für reines Wasser, welche zugesetzt werden sollen. Nun müssen wieder diese in Procent vom Volum des stärkeren Spiritus verwandelt werden, damit man sie nicht zu wiegen, sondern zu messen

hat. Dies geschieht, wenn man das specifische Gewicht des zu verdünnenden Weingeistes mit dem Gewicht des Wassers multiplicirt und mit dem specifischen Gewicht des Wassers dividirt, was hier $\frac{0,8712 \times 68,65}{0,9991} = 59,9$, oder 100 Kannen von 77procenthaltigem Spiritus müssen mit 59,9 Kannen Wassers verdünnt werden, um Branntwein von 49 Procent zu geben. Dabei bekommt man gleichwohl nicht 159,9 Kannen, weil sich das Gemische zusammenzieht. Will man dann das Volum des Gemisches wissen, so multiplicirt man das Volum von dem zu verdünnenden Spiritus mit seinem Procentgehalt nach dem Volum, und dividirt das Product mit dem Procentgehalt, zu welchem er verdünnt worden ist, was hier $\frac{100 \times 77}{49} = 157,14$ gibt, woraus also eine Zusammenziehung von 159,9 zu 157,14 Kannen hervorgeht. Will man eine bestimmte Quantität Branntwein von einem geringeren Procentgehalt durch Verdünnung von Spiritus hervorbringen, und wünscht man die zu diesem Quantum Branntwein erforderliche Menge von Spiritus zu wissen, so multiplicirt man das Volum von Branntwein, welches man haben will, mit dem Procentgehalt, den dieser haben muss, und dividirt das Product mit dem Procentgehalt, den man zu verdünnen beabsichtigt. Hat man z. B. 75 procent. Spiritus und will 50 Kannen 49 procent. Branntwein hervorbringen, so bekommt man $\frac{50 \times 49}{75} = 32,67$; man braucht also 32⅔ Kannen von 75procentigem Spiritus.

Zuweilen hat man einen stärkeren Spiritus mit einem Branntwein zu verdünnen, der zu wenig Alkohol enthält, um verkaufbare Waare zu sein. Man will z. B. 77 procent. Spiritus mit 25 procent. Branntwein zu 49procentigem verdünnen. Dann werden diese alle drei zu Gewichtsprocenten reducirt. Die beiden, eben als Beispiel gebrauchten, enthalten 70 und 41,5 Procent Alkohol dem Gewicht nach. 25 Volum-Procent entsprechen 20,46 Procent an Gewicht. In dem zuzusetzenden Branntwein verhält sich das Gewicht des Alkohols zu dem des Wassers wie 41,5 : 58,5. Man findet dann, wie viel Wasser der schwächere im Ueberschuss ent-

hält, durch folgende Rechnung: 41,5 : 58,5 = 20,46 : 28,84. Werden diese 28,84 von 79,54, dem Wassergehalt des schwächeren Branntweins, abgezogen, so hat man 79,54—28,84 = 50,7 Wasser im Ueberschuss. Darauf berechnet man, wie viel Wasser zur Verdünnung des stärkeren nöthig ist, was, nach dem eben angeführten Beispiel, 68,65 Procent vom Gewicht des Spiritus beträgt. Es heisst dann: wenn 100 Th. von dem schwächeren Spiritus 50,7 Procent Wasser im Ueberschuss enthalten, wie viel wird davon erfordert, um 68,65 zu enthalten, welches gibt 50,7 : 100 = 68,65 : 135,4 Gewichtstheile von dem schwächeren Spiritus, um 100 Th. vom stärkeren zu verdünnen. Aber diese müssen nun auf Volum reducirt werden, und dies geschieht, wenn man das Gewicht des schwächsten Branntweins mit dem specifischen Gewicht vom stärkeren Spiritus multiplicirt und mit seinem eigenen dividirt, was $\frac{135,4 \times 0,8712}{0,9700} = 121,61$ gibt, woraus also folgt, dass 100 Kannen von Spiritus von 77 Procent 121,61 Kannen Branntwein von 25 Procent bedürfen, um in Branntwein von 49 Procent verwandelt zu werden. Um sein Volum zu finden, dividirt man die gemengten Gewichtsquantitäten mit dem specifischen Gewicht des erhaltenen Gemenges. Dies geschieht durch Aufstellung folgender Proportion: 100 : 135,4 = 0,8712 : 1,1796, welche beiden letzteren Zahlen die relativen Gewichte sind, wenn das Volum vom stärkeren Spiritus zu 100 genommen wird; aber 87,12 + 117,96 = 205,08 und 205,08 × 0,9314 = 219,24, woraus man findet, dass sich das Gemische von 221,6 zu 219,24 Kannen zusammengezogen hat.

Das bis hierher Abgehandelte ist, so zu sagen, das Rationelle von der Prüfung des Branntweins auf seinen Alkoholgehalt und seine Verdünnung, und ich führte es an, weil die, welche sich mit dem Studium der Chemie beschäftigen, damit bekannt sein müssen. Gleichwohl gibt es eine Methode, wodurch alle diese Rechnungen entbehrlich werden, und vermittelst welcher man, ohne Kenntniss von diesen wissenschaftlichen Principien zu haben, zum Zweck gelangt; dies ist der Fall, wenn die Branntweinwage nicht nach dem specifischen Gewicht, sondern nach Procent vom Volum des Alkohols graduirt ist. Die Angaben eines solchen

Instruments sind zwar ganz richtig für die Temperatur, für die es graduirt ist; bei anderen Temperaturen aber zeigt es die Procente an, denen nach der Tafel IV. ein gleiches specifisches Gewicht mit den Procenten bei der Normaltemperatur entspricht. Dann bleiben keine andere Rechnungen, als die für die Intervallen übrig, und berechnet man auch diese für jeden Grad und jedes Procent, so kann man mit Hülfe der Procentprobe und der Hülfstabelle alle Rechnung entbehren.

Die Procentprobe wird nach folgender, von Tralles berechneten Tabelle verfertigt und controlirt, wobei die Tab. I. zu Grunde gelegt ist.

Tab. V. zeigt die relativen Längen der Röhre des Aräometers, welche immer einem Procent Alkohol bei + 60° Fahrenh. oder 15°,55 Cels. entsprechen.

| Alkohol in Procent vom Volum. | Länge des eingesenkten Theils der Röhre. | Abstand zwischen jedem Procentgrad. | Alkohol in Procent vom Volum. | Länge des eingesenkten Theils der Röhre. | Abstand zwischen jedem Procentgrad. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 9 | | 21 | 266 | 10 |
| 1 | 24 | 15 | 22 | 277 | 11 |
| 2 | 39 | 15 | 23 | 288 | 11 |
| 3 | 54 | 15 | 24 | 299 | 11 |
| 4 | 68 | 14 | 25 | 310 | 11 |
| 5 | 82 | 14 | 26 | 321 | 11 |
| 6 | 95 | 13 | 27 | 332 | 11 |
| 7 | 108 | 13 | 28 | 344 | 12 |
| 8 | 121 | 13 | 29 | 355 | 11 |
| 9 | 133 | 12 | 30 | 367 | 12 |
| 10 | 145 | 12 | 31 | 380 | 13 |
| 11 | 157 | 12 | 32 | 393 | 13 |
| 12 | 169 | 12 | 33 | 407 | 14 |
| 13 | 180 | 11 | 34 | 420 | 13 |
| 14 | 191 | 11 | 35 | 434 | 14 |
| 15 | 202 | 11 | 36 | 449 | 15 |
| 16 | 213 | 11 | 37 | 465 | 16 |
| 17 | 224 | 11 | 38 | 481 | 16 |
| 18 | 235 | 11 | 39 | 498 | 17 |
| 19 | 245 | 10 | 40 | 515 | 17 |
| 20 | 256 | 10 | 41 | 533 | 18 |

| Alkohol in Procent vom Volum. | Länge des eingesenkten Theils der Röhre. | Abstand zwischen jedem Procentgrad. | Alkohol in Procent vom Volum. | Länge des eingesenkten Theils der Röhre. | Abstand zwischen jedem Procentgrad. |
|---|---|---|---|---|---|
| 42 | 551 | 18 | 72 | 1310 | 32 |
| 43 | 569 | 18 | 73 | 1342 | 32 |
| 44 | 588 | 18 | 74 | 1375 | 33 |
| 45 | 608 | 20 | 75 | 1409 | 34 |
| 46 | 628 | 20 | 76 | 1443 | 34 |
| 47 | 648 | 20 | 77 | 1478 | 35 |
| 48 | 669 | 21 | 78 | 1514 | 36 |
| 49 | 690 | 21 | 79 | 1550 | 36 |
| 50 | 712 | 22 | 80 | 1587 | 37 |
| 51 | 735 | 23 | 81 | 1624 | 37 |
| 52 | 758 | 23 | 82 | 1662 | 38 |
| 53 | 782 | 24 | 83 | 1701 | 39 |
| 54 | 806 | 24 | 84 | 1740 | 39 |
| 55 | 830 | 24 | 85 | 1781 | 41 |
| 56 | 854 | 24 | 86 | 1823 | 42 |
| 57 | 879 | 25 | 87 | 1866 | 43 |
| 58 | 904 | 26 | 88 | 1910 | 44 |
| 59 | 931 | 26 | 89 | 1955 | 45 |
| 60 | 957 | 26 | 90 | 2002 | 47 |
| 61 | 984 | 27 | 91 | 2050 | 48 |
| 62 | 1011 | 27 | 92 | 2099 | 49 |
| 63 | 1039 | 28 | 93 | 2150 | 51 |
| 64 | 1067 | 28 | 94 | 2203 | 53 |
| 65 | 1096 | 29 | 95 | 2259 | 56 |
| 66 | 1125 | 29 | 96 | 2318 | 59 |
| 67 | 1154 | 29 | 97 | 2380 | 62 |
| 68 | 1184 | 30 | 98 | 2447 | 67 |
| 69 | 1215 | 31 | 99 | 2519 | 72 |
| 70 | 1246 | 31 | 100 | 2597 | 78 |
| 71 | 1278 | 32 | | | |

Um diese Tabelle zur Construction eines Aräometers zu gebrauchen, muss man sich zuvor zwei Flüssigkeiten von einem bestimmten und präcisen Procentgehalt und von + 60° Fahr. verschaffen. Die eine von diesen Flüssigkeiten kann auch reines destillirtes Wasser sein. Ist z. B. die eine Wasser und die andere Branntwein von 49 Procent, so bemerkt man die beiden Punkte, bis zu welchen das Instrument in diesen Flüssigkeiten sinkt. Die Tabelle zeigt dann,

dass wenn man dieses Stück in 691 (700—9 = 691) Theile theilt, man durch Zulegung von 22 solchen Theilen den 50 Procent-Punkt bekommt, von noch 23 solchen den 51 Procent-Punkt u. s. w., und wenn man, wie die Tabelle anweist, 9 solcher Theile unter 0, oder dem Punkt, wobei das Instrument in reinem Wasser steht, absticht, so zeigen die in der Tabelle angegebenen Zahlen den relativen Abstand von dem äussersten abgestochenen Punkt bis zu jedem Procentgrad an. Es ist daher sehr leicht, bloss ein Stück der Skala zu graduiren, wenn man z. B. Probe-Flüssigkeiten von 32 und 80 Procent Alkohol hat. Man zieht dann die die niedrigeren Grade bezeichnenden Zahlen ab, von denen man nun annimmt, dass sie in die Kugel oder den Cylinder selbst vom Aräometer fallen.

Diese relativen Längenmaasse setzen eine vollkommen cylindrische Skala-Röhre am Aräometer voraus. Eine solche ist wohl selten oder nie zu haben; ist aber die Röhre nicht conisch, sondern bloss etwas uneben, und übersteigt diese Unebenheit nicht 1/20 vom Durchmesser, so ist die Röhre brauchbar. Grössere Abweichungen oder ein beständiges Schmalerwerden machen dieselbe ganz untauglich. Man prüft dies, entweder vor Verfertigung des Aräometers, vermittelst eines Instrumentes, welches mit einem beweglichen und vergrössernden Index die Ungleichheiten misst, oder nach der Graduirung des Aräometers durch Einsenkung in Flüssigkeiten von bestimmtem Procentgehalt und Temperatur.

Gay-Lussac hat später Tabellen zur Prüfung und Verdünnung des Branntweins ausgearbeitet, für welche + 15° Cels. zur Normaltemperatur genommen sind. Diese Tabellen gründen sich auf folgende specifische Gewichte von wasserfreiem Alkohol und seiner Gemische mit Wasser, bei denen das specifische Gewicht mit dem des Wassers bei + 15° und nicht in seinem Maximum von Dichte verglichen ist.

| Alkohol in Procent. | Spec. Gewicht der Flüssigkeit. |
|---|---|
| 100 | 0,7947 |
| 95 | 0,8168 |
| 90 | 0,8346 |
| 85 | 0,8502 |
| 80 | 0,8645 |
| 75 | 0,8799 |
| 70 | 0,8907 |
| 65 | 0,9027 |
| 60 | 0,9141 |
| 55 | 0,9248 |
| 50 | 0,9348 |
| 45 | 0,9440 |
| 40 | 0,9523 |
| 35 | 0,9595 |
| 30 | 0,9656 |

Diese Zahlen scheinen sich auf, von Gay-Lussac angestellte, aber noch nicht bekannt gemachte Versuche zu gründen; denn obgleich die hauptsächlichste Verschiedenheit von denen von Tralles darin liegt, dass der eine das Gewicht des Alkohols mit dem des Wassers, als 1,000, und der andere mit dessen Gewicht, als 0,9991, verglichen hat, so entstehen doch Verschiedenheiten, wenn die Zahl von Tralles, nach der oben angegebenen Tabelle, um einen Grad Fahrenheit, d. h. zu + 59° reducirt und dann mit 0,9991 dividirt wird. Der wasserfreie Alkohol von Tralles wird dann 0,7951. Die beim specifischen Gewicht der Gemische eintreffenden Verschiedenheiten werden noch geringer und verschwinden gegen das untere Drittel der Reihe gänzlich. Man sieht daraus, dass Gay-Lussac das specifische Gewicht des wasserfreien Alkohols genauer bestimmt hat, und aus den ungleichen Abweichungen, die sich bei einer berechneten Vergleichung seiner und der Zahlen von Tralles zeigen, scheint hervorzugehen, dass Gay-Lussac ausserdem auch die specifischen Gewichte der Gemische corrigirt habe. Auf jeden Fall sind die Verschiedenheiten so klein, dass sie bei der Anwendung im Allgemeinen ohne Nachtheil versäumt werden können.

Gay-Lussac's Tabellen*) sind so construirt, dass wenn die Temperatur des Branntweins ausgemittelt ist, zu welchem Procentgrad auch das Instrument sinkt, die erste Tabelle anzeigt: 1) wie viel Procent von seinem Volum der Branntwein Alkohol enthält, wenn er bei + 15° gemessen wird, und 2) wie viel 1000 Volumtheile Branntwein ausgedehnt oder zusammengezogen werden, wenn er von der Temperatur, die er hat, zu + 15° erwärmt oder abgekühlt wird. Man bekommt also beim ersten Anblick der Tabelle die Resultate, die durch Rechnung mit Hülfe der Tabellen I., II. und III. von Tralles erhalten werden. Eine andere Tabelle von Gay-Lussac gibt dann die Alkoholmenge in Procent vom Volum der Flüssigkeit und also das berechnete Resultat von Tralles's IV. Tabelle an. Um nicht die bei Verdünnung des Alkohols angeführten Berechnungen nöthig zu haben, hat Gay-Lussac auch eine Tabelle für die Verdünnung mit Wasser gegeben **). Das nach Gay-Lussac's Angaben eingerichtete Procent-Aräometer ist nun auch in Schweden eingeführt, und die von ihm berechneten Tabellen als Richtschnur bei der Branntweinprüfung gesetzlich festgestellt worden ***).

## *Producte von der Zersetzung des Alkohols.*

Der Alkohol erleidet unter mancherlei Einflüssen Veränderungen in seiner Zusammensetzung und es entstehen aus ihm neue Verbindungen von grossem wissenschaftlichen Interesse, unter denen auch mehrere eine allgemeine Anwendbarkeit haben. Die Säuren verwandeln ihn in Aether; Kalium und Natrium erzeugen darin flüchtige, nicht ätherartige Flüssigkeiten; die Alkalien verwandeln ihn unter dem Einflusse der Luft in Essigsäure, Ameisensäure und eine harzartige Materie; durch Oxydation wird er, je nach den Umständen, in Essigsäure, Ameisensäure oder in einen eige-

*) Herausgegeben in Paris 1824, unter dem Titel: *Instruction pour l'usage de l'alcoolomètre centésimal et des tables qui l'accompagnent, par M. Gay-Lussac.*

**) Diese Tabellen sind zum allgemeinen Gebrauch, auf Veranstaltung der Akademie der Wissenschaften, in einer kleinen Schrift im Schwedischen, 1827, herausgegeben worden.

***) Beschreibung der Aräometer siehe im letzten Theil.

nen flüchtigen Körper, den Aldehyd, verwandelt; durch den Einfluss der Salzbilder entstehen, ausser jenen, noch andere Verbindungen, und endlich kann, in gewissen Fällen, der Sauerstoff im Alkohol gegen Schwefel ausgetauscht werden, wodurch die Verbindung entsteht, welche Zeise Mercaptan genannt hat. — Diese Zersetzungsprodukte des Alkohols sollen nun beschrieben werden.

## I. Aether.

Ich erwähnte so eben, dass durch katalytische Kraft die Säuren den Alkohol in Aether und Wasser umwandeln. Ein Doppelatom Alkohol zerfällt dabei in 1 Atom Aether und 1 Atom Wasser. Diese katalytische Kraft besitzen die Säuren im Allgemeinen und ist ihrer ungleich starken Verwandtschaft als Säuren proportional. Schwefelsäure äussert dieselbe also vor anderen Säuren. Allein zu einer gehörigen Wirkung ist nicht allein eine gewisse Concentration, sondern auch die Mitwirkung der Wärme erforderlich.

Valerius Cordus gab im Jahre 1540 die erste Vorschrift zur Bereitung des Aethers, den er Oleum vini dulce nannte. Frobenius änderte 1730 diesen Namen in *Aether* um, daher ihn die Chemiker nachher eine Zeit lang *Aether Frobenii* nannten. Später schlug man den Namen Naphta vor, was eigentlich der Name einer anderen, im Mineralreiche vorkommenden, Flüssigkeit ist, der niemals allgemeineren Eingang fand. Wir werden weiter unten finden, dass der empirische Name Aether, in wissenschaftlicher Beziehung, gegen einen anderen, auf die Vorstellung von der Zusammensetzung gegründeten, nämlich *Aethyloxyd*, vertauscht werden müsse.

Die Theorie der Bildung des Aethers ist der Gegenstand der Untersuchungen ausgezeichneter Chemiker gewesen. Fourcroy und Vauquelin glaubten, dass die Bildung des Aethers, weil er nur durch höchst concentrirte Säuen rund starken Alkohol hervorgebracht wird, darauf beruhe, dass durch die prädisponirende Verwandtschaft der Säuren zum Wasser sich Wassertoff und Sauerstoff im Alkohol zu Wasser vereinigten und der Aether dann das Hauptprodukt von den noch übrig bleibenden Bestandtheilen des Alkohols werde. Da man aber bei der älteren Bereitungsmethode des

Aethers die Schwefelsäure von darin aufgelösten, durch Wasser fällbaren Körpern geschwärzt bekam, so hielt man auch diese ohne Unterscheidung als zum Aether-Bildungsprozess gehörend, wodurch derselbe verwickelter erschien, als er es wirklich ist. Nachdem Gay-Lussac durch sinnreiche Berechnungen gefunden hatte, dass, bei der Umwandlung des Alkohols in Aether, ausser diesem nichts Anderes als Wasser gebildet zu werden braucht, und dass die Säuren dabei die Hälfte des Wassers, womit er das ölbildende Gas im Alkohol verbunden annahm, wegnähmen, blieb noch übrig nachzuweisen, wie eigentlich diese Zersetzung vor sich gehe. Die blosse Verwandtschaft zum Wasser konnte es nicht sein, denn sonst müsste Aether durch die Wirkung jeder starken Verwandtschaft zum Wasser, wie z. B. von den Hydraten der Baryterde, der Kalkerde, des Kali's, hervorgebracht werden, dem aber die Erfahrung vollkommen widersprach.

Dabit hatte entdeckt, dass die von der Aetherbereitung, durch Destillation eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelsäure und Alkohol von 0,830 spec. Gew., in der Retorte zurückbleibende Masse eine Säure enthielt, die keine Schwefelsäure war, die jedoch, wie er glaubte, Schwefel als Radical zu enthalten und eine niedrigere Oxydationsstufe als die gewöhnliche Schwefelsäure zu sein schien. Sertüner glaubte in diesem Rückstand nicht weniger als drei neue Säuren gefunden zu haben, die er Oinothionsäuren (von ὄνον, Wein, und ϑεῖον, Schwefel) nannte. Nach der Entdeckung der Unterschwefelsäure wurde Dabit's neue Säure durch Vogel und durch Gay-Lussac von Neuem untersucht, die aus ihren Versuchen folgerten, dass sie Unterschwefelsäure sei, aber chemisch verbunden mit einem aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten, brennbaren Körper, der, bei der Sättigung der Säure mit Salzbasen zu neutralen Salzen, von ersterer nicht abgeschieden würde.

Hennel, welcher in der Bildung dieser Säure den Schlüssel zu einer Theorie der Entstehung des Aethers zu finden glaubte, untersuchte sie noch genauer und erwies durch unumstössliche Beweise, dass die darin enthaltene Säure nicht Unterschwefelsäure, sondern Schwefelsäure war,

verbunden mit Wasser und einem Körper von derselben procentischen Zusammensetzung wie das ölbildende Gas, und dass derselbe und das Wasser, unter gewissen Umständen, mit einander verbunden, bald als Aether, bald als Alkohol ausgetrieben werden könnten, wobei die davon abgeschiedene Säure nicht Unterschwefelsäure, sondern durch Barytsalze vollständig ausfällbare Schwefelsäure war. Daraus zog Hennel den Schluss, dass die Bildung des Aethers auf der Verwandtschaft der Schwefelsäure zu diesem Körper und zugleich auf der Bildung der neuen Säure beruhe, die den Namen Weinschwefelsäure bekam, und die, bei Einwirkung einer höheren Temperatur, wieder den Kohlenwasserstoff fahren liess, der nun, in Verbindung mit dem Wasser der Säure, Aether erzeugte, während die Säure aus der übrigen Flüssigkeit neues Wasser aufnähme. Nach Hennel's Ansicht entstand, durch wechselseitige Einwirkung zwischen concentrirter Schwefelsäure und Alkohol, auf der einen Seite die neue Säure, und auf der anderen eine wasserhaltigere Schwefelsäure. Die Schwefelsäure theilte sich in zwei Antheile, von denen die Zusammensetzung des einen durch $C^4 H^8 \ddot{S} + \dot{H} \ddot{S}$, und die des anderen durch $\dot{H}^3 \ddot{S}$ ausgedrückt werden konnte. Die von Hennel angegebenen Thatsachen waren vollkommen richtig und wurden noch ferner durch Serullas bestätigt, der auf demselben Weg durch noch genauere Versuche dasselbe Ziel zu erreichen versuchte.

Unterdessen hatte man beobachtet, dass die nach der Abdestillirung des Aethers in der Retorte zurückbleibende Säure von Neuem Aether gibt, wenn sie mit neuem Alkohol vermischt wird, und dass sich dies mehrere Male wiederholen lässt, ohne dass dadurch das Vermögen der Säure, den Alkohol in Aether zu verwandeln, erschöpft wird. Diese Erfahrung veranlasste Boullay d. A., in die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Säure einen feinen Strahl Alkohol zu leiten und während dessen die Säure bei derselben Temperatur, die sie am Ende der Operation hatte, zu erhalten; da ergab es sich, dass die Säure so lange Alkohol in Aether verwandelte, als ersterer bei dieser Temperatur zufliessen gelassen wurde. Diese Methode ist nachher allgemein bei der Aetherbereitung im Grossen angenommen worden. Geiger fand, bei Prüfung von Boullay's

Methode, dass der Alkohol nahe so viel Aether gab, als nach der Rechnung erhalten werden müsste, dass aber, zugleich mit dem Aether, das bei dessen Entstehung sich bildende Wasser mit überdestillirte, und dass die zurückbleibende Schwefelsäure, wiewohl gelblich gefärbt, wenig oder keine Weinschwefelsäure enthielt. Diese Thatsache stimmte nicht mit Hennel's Theorie überein, denn es konnte hier die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu einem Wasser, welches sie nicht mehr behielt, nicht als mitwirkend angenommen werden. In einer ausführlichen und wohl angestellten Untersuchung über die Bildung des Aethers bestätigte Liebig die von Geiger erhaltenen Resultate, und suchte diese mit Hennel's Theorie durch folgende Schlüsse auszugleichen: Indem der Alkohol in die erhitzte Schwefelsäure fällt, sinkt in der Berührungsfläche die Temperatur unter + 124°, wobei sich die Bestandtheile des Alkohols so theilen, dass Weinschwefelsäure und eine wasserhaltigere Schwefelsäure entstehen. Da sich aber die, momentan so abgekühlte Portion mit der übrigen Schwefelsäure vermischt, deren Temperatur höher als + 124° ist, über welcher hinaus die Weinschwefelsäure nicht bestehen kann, so zerfällt dieselbe in Aether, der abdunstet, und die vorher damit verbunden gewesene Schwefelsäure nimmt aus der übrigen mit 3 Atomen Wasser verbundenen Schwefelsäure 1 Atom Wasser auf. Es blieb jedoch zu erklären übrig, wie auch das Wasser mit dem Aether weggehen konnte, da die Aetherbildung gerade auf der Verwandtschaft der Säure zu diesem Wasser beruhte. Diese Schwierigkeit suchte Liebig durch die Annahme hinwegzuräumen, dass das Wasser, zufolge seiner Tension, in dem Aethergase abdunstete, gleichwie bei der Destillation der flüchtigen Oele mit Wasser das Oel, dessen Siedepunkt sehr hoch ist, in dem Wassergase abdunstet. Diese Erklärung ist bis zu einem gewissen Grade richtig; sie kann nachweisen, warum eine gewisse geringere Menge Wassers, ungeachtet der Affinität der Säure, im Aethergase abdunsten kann; aber wenn die Operation richtig geht, folgt alles Wasser in Gasform mit dem Aether, und die Säure behält, nachdem sie einen gewissen Wassergehalt erlangt hat, nichts weiter davon zurück. Es ist nicht denkbar, dass von diesem Augenblick an die Säure noch

durch eine Verwandtschaft zum Wasser wirke, und gleichwohl fährt die Aetherbildung unaufhörlich fort, so lange noch bei dieser Temperatur Alkohol in die Säure geleitet wird *).

Gleichzeitig mit Liebig wurde die Aetherbildung von Mitscherlich untersucht. Seine Versuche, indem sie das zuletzt angeführte Verhalten, dass alles bei der Bildung des Aethers aus Alkohol entstehende Wasser mit dem Aether übergeht, ausser allen Zweifel setzen, zeigten, dass dabei keine Verwandtschaft zum Wasser in Frage kommen könne, und dass also hier dieselbe Kraft, wie bei der Umwandlung der Stärke in Traubenzucker, mit einem Wort die katalytische Kraft wirksam sein müsse; und er erregte dadurch eine allgemeinere Aufmerksamkeit auf die Wirkungen dieser Kraft in der organischen Natur, in welcher sie vor ihm nicht als mitwirkend angenommen wurde, wenn ich die von mir aufgestellte Vermuthung ausnehme, dass vielleicht die Wirkung der Ferments bei der Erzeugung von Alkohol und Kohlensäure aus Zucker von dieser Natur sei. Liebig hat zwar später zu zeigen gesucht, dass die Aetherbildung dieser Kraft nicht zuzuschreiben sei, und führt zur Stütze dieser Meinung folgenden Versuch an: Werden 100 Th. concentrirte Schwefelsäure, 40 Th. Alkohol und 40 Th. Wasser in einem luftdicht verschliessbaren Glasgefässe vermischt, und das Gefäss hernach verschlossen mehrere Stunden lang einer Temperatur von + 140°, als derjenigen, wobei die Aetherbildung am raschesten statt findet, ausgesetzt, so finde man nach dem Erkalten bei dem Oeffnen nicht einmal so viel Aether gebildet, dass er durch den Geruch wahrzunehmen sei. Dieser Versuch beweist indessen nichts weiter, als dass wenn unter erhöhtem Druck der Aether nicht entweichen kann, derselbe mit der Schwefelsäure zu Weinschwefelsäure verbunden bleibt, bis die Temperatur so hoch wird, dass zwischen den Bestandtheilen des Aethers und der Schwefelsäure eine Reaction eintritt. Die katalytische Kraft schliesst nicht die Verwandtschaft der Schwefelsäure zu dem gebil-

*) Hierbei dürfte noch besonders zu erinnern sein, dass wenn der Alkohol nichts anderes, als das Hydrat des Aethers wäre, diese Trennungsweise von Aether und Wasser ganz unbegreiflich sein würde.



deten Aether aus, aber sie erklärt, wie der Aether bei einer Temperatur gebildet werden kann, bei der diese Verwandtschaft unter gewöhnlichem Druck nicht statt findet. Den Umstand, dass der Alkohol nicht durch starke Salzbasen in Wasser und Aether zerlegt wird, erklärt Liebig daraus, dass es nicht sowohl die Verwandtschaft der Säure zum Wasser, als vielmehr die zum Aether sei, auf welcher die Ursache der Theilung beruhe; allein auch dieser Einwurf ist nicht gültig, denn Borfluorwasserstoffsäure gibt, wie wir sehen werden, bei der Destillation mit Alkohol Aether, ohne etwas der Weinschwefelsäure Analoges zu bilden. Chlorwasserstoffsäure, welche zum Aether keine Verwandtschaft hat und sich nicht damit verbindet, erzeugt ihn dennoch, wenn eine schwächere Säure, die für sich selbst nicht die katalytische Kraft hat, zu Alkohol und Salzsäure gemischt wird.

*Aether*, Schwefeläther, Schwefelnaphta. Derselbe wurde lange Zeit in der Pharmacie durch Destillation eines Gemisches von Schwefelsäure und Alkohol bereitet; da man diese Bereitungsmethode noch in den meisten Pharmacopöen aufgenommen findet, so will ich sie hier beschreiben, wiewohl sie immer mehr von dem von Boullay erfundenen Verfahren verdrängt wird.

Man vermischt gleiche Theile Alkohol von 0,830 spec. Gew. bei + 20° und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. auf die Weise mit einander, dass man den Alkohol zuerst in eine tubulirte und hinlänglich geräumige Retorte giesst, und ihn dann so in Bewegung setzt, dass er sich um eine, dadurch in der Mitte entstehende, trichterförmige Vertiefung schwingt, in die man, unter beständigem Fortsetzen dieser Bewegung, die Säure in einem sehr dünnen Strahl einfliessen lässt. Die Mischung erhitzt sich dabei bis zu + 70° und darüber; man fügt nun sogleich eine geräumige Vorlage an, legt die Retorte in eine erwärmte Sandkapelle und befördert die Destillation durch gelinde Erwärmung. Die Aetherbildung geht erst bei einer gewissen Temperatur vor sich. Lässt man das Gemische erkalten, um es erst nachher in der Sandkapelle langsam zu erhitzen, so destillirt während dessen sehr viel Alkohol unverändert ab, ehe die Temperatur eintrifft, wobei die Aetherbildung beginnt. — Die Vorlage muss hierbei geräumig und

künstlich abgekühlt sein. Am besten ist es, wenn die Vorlage eine röhrenförmige, nach unten gewandte Tubulatur hat, welche durch einen Kork geht und luftdicht in eine Flasche befestigt werden kann. In dieser sammelt sich das Destillat an und sie kann nach Belieben gewechselt werden. Es ist nur wenig Hitze nöthig, die Feuerung muss vorsichtig geschehen und das Kochen schwach und gleichförmig unterhalten werden. Der in dem Retortenhalse und der Vorlage sich condensirende Aether bildet eigenthümliche Streifen, und sobald diese nicht mehr erscheinen wird das Feuer weggenommen; denn aller Aether, der von dieser Portion Alkohol erhalten werden konnte, ist nun übergegangen. Wird die Operation noch weiter fortgesetzt, so fängt der Apparat bald sich mit einem weissen Rauch zu erfüllen an, der nach schwefliger Säure riecht, und es erscheinen neue Streifen, die aber nun mehr aus einzelnen Oeltropfen bestehen, die übergehen und eine besondere Schicht unter dem angesammelten Aether bilden. Dies ist Weinöl (wovon nachher ausführlicher), welches sich aus der Weinschwefelsäure, die sich nun zu zersetzen anfängt, abscheidet, und die Bildung dieses Oels hat man bei der Aetherbereitung mit aller Sorgfalt zu vermeiden.

Die Theorie dieser Operation ist folgende: Wird Schwefelsäure mit Alkohol vermischt, so bildet sich auf der einen Seite eine wasserhaltigere Schwefelsäure, und auf der anderen Weinschwefelsäure. Kommt das Gemische zum Sieden, so entsteht zuerst Aether durch den katalytischen Einfluss der Säure auf einen Antheil Alkohol. Nachdem dieser Aether übergegangen ist, erhöht sich die Temperatur des Gemisches zu einem neuen Siedepunkt, wobei die aus Aether und Schwefelsäure bestehende Weinschwefelsäure den Aether entweichen zu lassen anfängt, welcher, bei dieser Temperatur der fortdauernden katalytischen Wirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, partiell in Weinöl und Wasser zerlegt wird, die zusammen mit dem Aether übergehen; allein dabei kommen auch Wahlverwandtschaften mit in's Spiel, ein Theil dieses Weinöls verliert eine Portion seines Wasserstoffs, der sich, unter Erzeugung von schwefliger Säure, auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und zugleich bildet sich in der Säure ein schwarzer, nicht flüchtiger Körper, der

der von der Säure aufgelöst erhalten wird und nach beendigter Operation durch Wasser ausgefällt werden kann.

Die Methode, welche nun allgemeiner angewandt zu werden anfängt, besteht darin, dass man den Alkohol in einem feinen Strahl in die bis zur Temperatur der Aetherbildung erhitzte Säure fliessen lässt. Würde die Säure ein specifisches Gewicht von 1,85 haben, so würde auf diese Weise die Einwirkung zu heftig und der Aether in ölbildendes Gas verwandelt werden. Die Säure muss daher vorher mit Wasser bis zu einem specifischen Gewicht von ungefähr 1,78 verdünnt werden. Da man aber diese Verdünnung vortheilhafter durch Alkohol zu bewirken glaubt, so vermischt man 3 Th. Säure mit 2 Th. Spiritus von 0,83, destillirt zuerst einen Theil des dadurch gebildeten Aethers ab, und lässt dann den Alkohol durch den Tubus der Retorte vermittelst einer feinen, bis tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit eingesenkten Röhre einfliessen, welche die Verlängerung des längeren Schenkels eines Hebers von Metall ist, dessen kürzerer Schenkel in einer Flasche voll Alkohol steht. An dem längeren Schenkel hat der Heber einen Hahn, durch welchen der Zufluss des Alkohols in die Retorte vermindert und vermehrt werden kann. Die Destillationsproducte werden am besten durch einen Kühlapparat von reinem Zinn geleitet und in einer gläsernen Flasche aufgefangen. Man bekommt dabei weder schweflige Säure noch Weinöl; die Flüssigkeit in der Retorte bleibt klar und nimmt eine gelbbraune Farbe an. Der Rückstand in der Retorte gibt Aether, so lange man Alkohol zufliessen lässt. Er enthält keine Weinschwefelsäure. Diese bildet sich indessen anfangs bei der Vermischung des Alkohols mit der Säure, allein der Aether wird bald daraus durch das Wasser ausgetrieben, welches durch die Umwandlung des nachher einströmenden Alkohols in Aether gebildet, und von der Säure zurückgehalten wird, bis sie einen gewissen Grad von Verdünnung erreicht hat, bei dem sie sich unter Fortsetzung der Operation nachher unverändert erhält.

Zur Bereitung des Aethers kann man anstatt der Schwefelsäure stark concentrirte Phosphorsäure, Arseniksäure oder Borfluorwasserstoffsäure anwenden. Alle geben einen von

Verbindung mit der Säure freien Aether. Ihre Anwendung ist natürlicherweise nicht vortheilhaft.

Der Verlauf der Aether-Erzeugung bei der zuletzt beschriebenen Verfahrungsweise ist von Mitscherlich mit so grosser Genauigkeit und auf eine so lehrreiche Art studirt worden, dass ich hier noch die Resultate seiner Versuche anführen will. — In ein tubulirtes Destillationsgefäss giesst er 50 Theile wasserfreien Alkohol, und vermischt diese hierauf mit 100 Th. einer Schwefelsäure, die durch Vermischung von 5 Th. concentrirter Säure mit 1 Th. Wasser erhalten wird, die also ein wenig mehr als 2 Atome Wasser auf 1 Atom Schwefelsäure enthält. Durch den Tubus geht ein Glasrohr, welches mit einer zur Seite stehenden Flasche, worin sich wasserfreier Alkohol befindet, in Verbindung steht, welchen ersteren man mittelst eines Hahns beliebig zufliessen lassen kann. Dieses Rohr reicht nicht ganz auf den Boden des Destillationsgefässes. Eine zweite Oeffnung für die Einsenkung eines Thermometers macht den Versuch lehrreicher. Das Gemische wird nun erhitzt und die Temperatur allmälig bis + 140° steigen gelassen; nun bemerkt man, wie hoch die Flüssigkeit steht, und lässt Alkohol in einem dünnen Strahl zufliessen. Das Feuer wird so unterhalten, dass die Flüssigkeit nicht zu kochen aufhört, und das Zufliessen des Alkohols so regulirt, dass das Niveau der Flüssigkeit sich gleich bleibt. Die Destillationsproducte werden abgekühlt und gesammelt, wozu es nöthig ist, dass sie durch ein Rohr gehen, welches durch auffliessendes Wasser kalt erhalten wird, auf dieselbe Weise, wie bei einer gewöhnlichen Kühlgeräthschaft. Das Ueberdestillirte besteht aus 2 Lagen, und bestimmt man das specifische Gewicht des Gemisches derselben, so findet man anfänglich = 0,780, hierauf 0,788, und so nimmt es ferner zu bis 0,798, worüber hinaus es aber nicht geht, so lange der Versuch gehörig fortgesetzt wird. Man sieht nicht, dass es eine Grenze gibt für die Menge des Alkohols, welche durch die Flüssigkeit der Retorte in Aether verwandelt werden kann. Das specifische Gewicht, welches die Flüssigkeit, oder richtiger das Gemische von beiden, besitzt, ist genau dem des Alkohols gleich und zeigt, dass die Bestandtheile des Alkohols wieder erhalten sind und nichts davon zurückgehalten worden ist. Dass die Flüssigkeit

im Anfange ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, kommt daher, dass die Schwefelsäure bei + 140° ein wenig mehr Wasser zurückhalten kann, als ihr im Anfange beigemischt wurde, und welches also von ihr zurückgehalten wird, während Aether überdestillirt und das Destillat specifisch leichter macht. Dies gibt Grund zur Vermuthung, dass ein Gemische von 1 Atom Schwefelsäure und 3 Atomen Wasser der eigentlich katalysirende Körper ist, daher also Aether ohne Wasser überdestillirt, bis die Säure diesen Verdünnungsgrad erreicht hat. Die zwei Flüssigkeiten, welche man erhält, sind der leichtere Aether, welcher ein wenig Alkohol und Wasser aufgenommen hat, und das neu gebildete Wasser, vermischt mit unverändertem Alkohol, dessen Verdunstung mit den Dämpfen von Aether und Wasser nicht verhindert werden kann; auch ist in diesem Wasser ein wenig Aether aufgelöst. Nach Mitscherlich's Versuchen erhält man ungefähr 65 Theile Aether, 17 Th. Wasser und 18 Th. Alkohol. Jedoch beruht die zuletzt erwähnte Beimischung gänzlich auf dem schnellen Fortgang der Operation, so dass davon mehr erhalten wird, wenn sie rasch, und weniger, wenn sie langsamer betrieben wurde. Nach der Rechnung sollten 65 Theile Aether und 15,4 Theile Wasser erhalten werden. Näher kann man wohl schwerlich durch den Versuch kommen. Mitscherlich fand, dass, wenn man die Schwefelsäure vorher nicht mit Wasser verdünnt, der übergehende Aether viel länger ein geringeres specifisches Gewicht besitzt, als 0,798, welches derselbe jedoch am Ende bekommt. Verdünnt man vorher die Säure, z. B. mit ⅔ ihres Gewichts Wasser, so geht zuerst ein verdünnter Alkohol von 0,926 specif. Gewicht über; aber dieses erreicht doch am Ende 0,798, und das, was diesem vorangeht, enthält im Anfange keinen Aether, hierauf aber wird die Menge desselben im Verhältniss der Verminderung des spec. Gewichts vergrössert. Wird Schwefelsäure mit Alkohol im Ueberschuss vermischt, so destillirt Alkohol über, bis der Kochpunkt der Flüssigkeit auf + 126° gestiegen ist, bei welchem Aether anfängt zu destilliren, von dem die grösste Menge zwischen + 140° und + 150° erhalten wird. Bei + 160° beginnt Entwickelung von schwefliger Säure, aber es destillirt doch noch immer Aether in abnehmender Menge bis zu + 200°.

Die Producte von diesen Operationen werden verschieden gereinigt. Der nach der älteren Methode bereitete Aether ist mit Weinöl und schwefliger Säure verunreinigt, und enthält ausserdem eine kleinere Menge Alkohol. Durch Schütteln mit Wasser wird der Alkohol weggenommen, und wird das Wasser mit etwas Kalkhydrat gemischt, so nimmt es auch die schweflige Säure auf. Man schüttelt den Aether zuerst mit einem gleichen, mit Kalkhydrat gemengten Volum Wassers, und darauf mit einem neuen Volum Wassers, nimmt ihn dann, wenn er sich wieder oben auf angesammelt hat, ab, giesst ihn in eine Retorte auf gröblich zerstossenes Chlorcalcium und destillirt bei sehr gelinder Wärme $\frac{1}{3}$ ab. Nach Gay-Lussac's Vorschrift schüttelt man den Aether zuerst mit einem doppelten Volum Wassers, darauf mit wasserfreier Kalkerde, womit man ihn 12 bis 14 Tage lang stehen lässt, und destillirt dann $\frac{1}{3}$ ab. — Die letzten $\frac{2}{3}$ sind zwar Aether, der aber etwas Alkohol enthält und daher für sich aufgefangen wird.

Wird der Aether nach Boullay's Methode bereitet und zu viel Alkohol zugelassen, so bekommt man ersteren sehr alkoholhaltig. Ihn dann mit Wasser zu schütteln, verursacht grossen Verlust, weil der Aether in alkoholhaltigem Wasser auflöslicher ist, als in reinem. Man destillirt ihn in einer Retorte, durch deren Tubulus ein Thermometer eingesetzt ist, und setzt die Destillation so lange fort, bis das Thermometer + 80° zeigt. Dann wechselt man die Vorlage, und sammelt das nun Uebergehende in der anderen Vorlage auf. Es enthält noch eine nicht unbedeutende Menge von Aether, der sich aber nicht ohne Verlust abscheiden lässt, daher man dieses letzte Destillat am vortheilhaftesten als Alkohol bei einer neuen Aether-Bereitung anwendet, wo dann die Aether-Ausbeute um so grösser wird. Statt der tubulirten Retorte kann man auch ein Wasserbad anwenden, indem man die Destillation unterbricht, sobald letzteres + 85° bis 90° erreicht hat. Der Antheil dagegen, welcher übergegangen ist, wenn der Siedepunkt der Flüssigkeit in der Retorte bis auf + 80°, oder der des Wassers im Wasserbade bis auf 85—90° gestiegen ist, wird zuerst mit Wasser und dann mit Chlorcalcium behandelt, wie bereits erwähnt wurde.

Der Aether, so wie er nach der nun angegebenen Be-

reitung und Reinigung erhalten wird, hat folgende Eigenschaften: er ist farblos, dünnflüssig, hat einen eigenthümlichen, starken, durchdringenden Geruch, einen scharfen, brennenden, süsslichen und hintennach kühlenden Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, ist ein Nichtleiter der Elektricität, und hat ein sehr starkes Lichtbrechungsvermögen.

Das specifische Gewicht des Aethers ist bei + 20°, verglichen mit dem des Wassers bei derselben Temperatur, nach de Saussure, 0,7155. Nach Gay-Lussac ist es, mit dem des Wassers bei seiner höchsten Dichtigkeit verglichen, bei + 35°,66 = 0,69739, bei + 24°,77 = 0,71192, bei + 20° = 0,7154, und bei + 12°,5 = 0,7237, welche beide letzten, bei Vergleichung des Aethers mit Wasser von derselben Temperatur, für + 20° = 0,71654 und für + 12°,5 = 0,7240 geben. Nach Dumas und Boullay d. j ist sein spec. Gewicht bei + 20° = 0,713. — Der Aether gehört zu den flüchtigsten Flüssigkeiten; er siedet, nach Gay-Lussac, unter einem Druck von 0m,76 Barometerhöhe, bei + 35°,66, und nach Dumas unter 0m,745 bei + 34°. Der Siedepunkt wird übrigens etwas verschieden angegeben, z. B. von Depretz zu + 35°, von Munke zu 36°, von Dalton zu + 35°,55, Verschiedenheiten, die theils auf der ungleich vollständigen Reinheit des Aethers, auf Veränderlichkeiten beim Barometer, auf ungleicher Beschaffenheit der Gefässe (denn auch der Siedepunkt des Aethers wird, wie der des Wassers durch hineinfallende pulverförmige Körper niedriger) und endlich auf mehr oder weniger richtig graduirten Thermometern beruhen, was wohl die gewöhnlichste Ursache kleiner Abweichungen in den Thermometer-Beobachtungen sein möchte. In Folge dieser Flüchtigkeit verdunstet der Aether schnell und kühlt sich durch diese Verdunstung stark ab. Die Tension des Aethers ist der des Wassers sehr ähnlich, wenn man sie bei einer gleichen Anzahl von Graden von ihrem Kochpunkt aus vergleicht, ein Umstand, der anfangs vermuthen liess, dass alle flüchtigen Flüssigkeiten auf diese Art übereinstimmten. Bei + 18° trägt das Aethergas eine Quecksilbersäule von 0m,38 oder die halbe Höhe des Barometers. Das Gas des Aethers wiegt nach Gay-Lussac, 2,586. Das Volum des Aethers erleidet durch die Wärme grössere Veränderungen, als das des Alkohols.

Gay-Lussac hat die Grösse dieser Veränderungen untersucht, und darüber das Resultat in folgender Tabelle mitgetheilt, von der im Uebrigen dasselbe gilt, was ich beim Alkohol und den entsprechenden Tabellen daselbst anführte.

| Anzahl von Graden unter 35,66. | Zusammenziehung in Tausendtheilen vom Volum bei + 35°,66. | Unterschiede. |
|---|---|---|
| 0° | 0,00 | 8,15 |
| 5 | 8,15 | 8,92 |
| 10 | 16,17 | 7,99 |
| 15 | 24,16 | 7,67 |
| 20 | 31,83 | 7,31 |
| 25 | 39,14 | 7,28 |
| 30 | 46,42 | 5,64 |
| 35 | 52,06 | 6,71 |
| 40 | 58,77 | 6,71 |
| 45 | 65,48 | 6,35 |
| 50 | 72,01 | 6,37 |
| 55 | 78,38 | |

Wird der Aether bis zu — 31° abgekühlt, so fängt er in weissen, glänzenden Blättern zu krystallisiren an, und bei — 44° bildet er eine krystallisirte, weisse, feste Masse; indessen soll ein von Wasser und Alkohol vollkommen befreiter Aether erst bei einer viel niedrigeren Temperatur erstarren.

Werden Dämpfe von Aether durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so setzt sich in der Röhre ½ Procent Kohle ab, in der Vorlage condensirt sich 1⅔ Procent eines krystallinischen, blättrigen, braunen und zum Theil theerartigen Oels, wovon sich der krystallinische Theil in Alkohol, der schmierige aber nur in Aether auflöst, das Uebrige ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffgas im Maximum und Minimum, Kohlenoxydgas und kaum 1 Procent vom Volum des Gases Kohlensäuregas. Werden Aetherdämpfe durch ein glühendes Glasrohr geleitet, das heisst hier, durch ein Rohr, welches nicht über eine gewisse Temperatur hinaus erhitzt werden kann, so geht, nach Liebig, die Zersetzung auf eine ganz andere Weise vor sich und es entstehen ganz andere Verbindungen, nämlich: Aldehyd, eine, weiter unten zu beschreibende, eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, Was-



ser, und, ausser den beiden Kohlenwasserstoffgasen, eine andere, noch nicht näher untersuchte, aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehende Verbindung. Dieselbe wird von Schwefelsäure absorbirt, wenn man die Gase, nachdem durch sehr starke künstliche Abkühlung der Aldehyd daraus condensirt worden ist, durch die Säure hindurchleitet. Diese erhitzt und schwärzt sich dadurch, verdickt sich, und lässt beim Verdünnen mit Wasser einen schwarzen, harzähnlichen Körper fallen. Werden diese Gase, nach der Condensirung des Aldehyds, in einem bis zu — 10° abgekühlten Gefässe mit Chlorgas vermischt, so erhält man nicht das gewöhnliche Oel des ölbildenden Gases oder den sogenannten Chloräther, sondern einen gasförmigen, ätherartigen Körper, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung noch nicht untersucht sind. Die Ursache der Bildung verschiedenartiger Producte in einem Glas- und einem Porcellan-Rohr, liegt nicht in der Materie des Rohrs, sondern in der Temperatur, die in dem letzteren so hoch wird, dass die zuerst sich bildenden Producte von Neuem in andere zersetzt werden.

Der Aether ist leicht entzündlich, selbst in Entfernung von einem brennenden Körper, und auch durch den elektrischen Funken. Er verbrennt mit einer leuchtenden, rusenden Flamme, und ohne Rückstand. Gasförmiger Aether, mit seinem 10fachen Volum Sauerstoffgas gemengt, verbrennt mit heftiger Explosion. Er verzehrt dabei 6 Volumen Sauerstoffgas und bringt 4 Volumen Kohlensäuregas hervor. Enthält das Sauerstoffgas oder die atmosphärische Luft mehr als ⅓ ihres Volums Aethergas, so tritt, beim Hindurchleiten eines elektrischen Funkens, im Sauerstoffgas nur eine unvollständige, und in der Luft gar keine Verbrennung ein. Bei einer Temperatur von ungefähr + 150° erleidet der Aether in der Luft eine Art von Verbrennung, wobei indessen kein Wasser und keine Kohlensäure, sondern zusammengesetztere Producte gebildet werden. Sie gehört zu der Art von Verbrennung bei niedriger Temperatur, deren ich Bd. I. p. 175 erwähnte. Tropft man im Dunkeln Aether auf einen bis zu + 150°—160° erhitzten Ziegelstein, so sieht man eine blaue, nicht leuchtende Flamme aufsteigen, indem sich dabei der Geruch derselben Substanzen verbreitet, die sich in Davy's Glühlampe auf dem Platindrath erzeugen. Selbst wenn Aether

im Dunkeln auf Wasser getropft wird, welches eben zu kochen aufgehört hat, tritt dieselbe Erscheinung ein, wiewohl in geringerem Grade.

Durch Zutritt der Luft wird der Aether allmälig verändert und durch ihre Einwirkung, unter Absorption von Sauerstoff, allmälig in Essigsäure und Wasser umgewandelt; dies geht bei höherer Temperatur schneller vor sich, so dass sich schon beim Kochen des Aethers in Berührung mit der Luft Essigsäure erzeugt. Die Gegenwart dieser Säure ist nicht sogleich zu bemerken, weil sie sich mit unzersetztem Aether zu Essigsäure vereinigt. Erst wenn diese Veränderung weiter vorgeschritten ist, fängt der Aether an, saure Reactionen zu zeigen. Wegen dieses Umstandes ist es deshalb schwierig, Aether absolut frei von dieser letzteren Aetherart zu erhalten. Er muss in ganz völlig angefüllten und gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Gay-Lussac fand, dass reiner Aether, der einige Jahre lang in einer damit angefüllten und von Zeit zu Zeit geöffneten Flasche gestanden hatte, beim Abdampfen, wo dessen Kochpunkt allmälig von + 35°,6 bis + 55°,6 stieg, eine saure Flüssigkeit zurückliess, die mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar war, deren freie Säure aus Essigsäure bestand, und aus welcher concentrirte Schwefelsäure Tropfen von einem wasserklaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oele von einem sehr scharfen Geschmack abschied. Als zu dem Rückstand nach der Destillation zuerst ein wenig Salzsäure, und darauf concentrirte Schwefelsäure gemischt, und die Masse abgekühlt wurde, so schieden sich weisse Flocken ab, die bei + 65° wie Wachs schmolzen. Diese Substanz destillirt mit Wasser über und schiesst dann in rechtwinkligen Prismen an. Sie hat einen ätherartigen Geruch, ist leicht in Aether auflöslich und bleibt bei seiner Verdunstung zurück.

Aether, der in Berührung mit der Luft gewesen ist, enthält nach Döbereiner, 15 Procent von seinem Volum Stickgas, aber kein Sauerstoffgas, welches vom Aether chemisch gebunden wird.

Schwefel wird leicht und schon in der Kälte vom Aether aufgelöst. Die Auflösung ist farblos, und schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff. Sie lässt sich mit ein

wenig Wasser vermischen, ohne Schwefel fallen zu lassen. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel; sie wird in der Luft sauer und lässt beim Abdampfen den Schwefel in Nadeln angeschossen zurück. Phosphor wird etwas leichter von Aether aufgelöst, welcher bis 2⅔ Procent seines Gewichts davon aufnimmt. Die Auflösung ist farblos, leuchtet im Dunkeln, wird in der Luft sauer, und lässt beim Vermischen sowohl mit Wasser als auch Alkohol Phosphor fallen, und wird sie bis zur Hälfte abdestillirt und langsam erkalten gelassen, so schiesst der Phosphor aus dem Rückstand in Krystallen an. Chlorgas, mit Aethergas gemengt und angezündet, gibt eine schwache Explosion, unter Absatz von Kohle. Wird brennender Aether in Chlorgas gebracht, so fährt er darin zu brennen fort und setzt dabei Kohle in Menge ab. Aether absorbirt Chlorgas und verwandelt sich in Chloräther, wovon weiter unten. Jod wird von Aether mit brauner Farbe aufgelöst; in der Auflösung bildet sich allmälig Jodwasserstoffsäure. Brom wird mit grosser Begierde von Aether aufgelöst; derselbe entzieht jenes dem Wasser und färbt sich gelbroth. Kaustisches Kali nimmt das Brom wieder auf. Wird eine Auflösung von Brom in Aether einige Tage lang stehen gelassen, so verliert sie die Farbe und enthält Bromäther und Bromwasserstoffsäure.

Der Aether wird in einer gewissen Menge von Wasser aufgelöst. 9 Theile Wasser lösen einen Theil Aether auf; die Auflösung hat 0,95 spec. Gewicht und kocht bei + 40°, wobei der Aether überdestillirt. Umgekehrt löst auch der Aether 1/36 seines Gewichts Wasser auf, so dass ein mit Wasser geschüttelter Aether Wasser enthält, wovon er durch Destillation mit Chlorcalcium befreit werden kann.

Schwefelsäure, in geringer Menge, vereinigt sich nicht mit dem Aether, aber zu gleichen Theilen mit einander vermischt, verbinden sie sich. Nach Boullay schwärzt sich das Gemische, kocht bei + 55°, und gibt bei der Destillation Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure und Wasser, und lässt einen, zuerst harzigen, hernach kohligen Rückstand. Aether und Salpetersäure zersetzen sich in der Wärme, unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Stickoxydgas wird von Aether verschluckt. 1 Vol. Aether nimmt 5 Vol. Cyangas auf. Er löst Cyan-

wasserstoffsäure ohne Veränderung auf, und die Säure erhält sich in dieser Auflösung unzersetzt. Wird Aether mit Salzsäuregas gesättigt und destillirt, so bekommt man Chlorwasserstoffäther.

Die Alkalien haben auf den Aether wenig Einfluss, wenn sie aber gleichzeitig mit der Luft, zumal bei etwas erhöhter Temperatur, darauf wirken, so veranlassen sie eine schleunige Bildung von Essigsäure, womit sich das Alkali verbindet. Mit trocknem Hydrat von Kali oder Kalk in einem verschlossenen Gefäss behandelt, nimmt der Aether einen unangenehmen Geruch an, und es löst sich etwas Alkali auf. Ammoniakgas wird von Aether in Menge aufgenommen.

Leicht oxydirbare Metalle, wie Blei, Zink, Eisen, Zinn, oxydiren sich beim langen Aufbewahren in Aether allmälig, und es bilden sich essigsaure Salze. Gold, Silber, Kupfer und Wismuth bewirken keine Veränderung. Kalium und Natrium oxydiren sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Aether löst verschiedene Salze auf, wie z. B. von Uran, Eisen, Gold u. a., was schon bei den Salzen angeführt wurde.

Von organischen Körpern löst der Aether vorzüglich fette und flüchtige Oele, verschiedene, aber nicht alle Harze, so wie auch gewisse andere Pflanzenstoffe, wie z. B. einige Salzbasen, Caoutchouc, auf, und bei diesen einzelnen Stoffen habe ich schon ihr Verhalten zum Aether angegeben.

Mit Alkohol lässt sich der Aether in allen Verhältnissen vermischen. Diese Gemische haben den Geruch und Geschmack des Aethers, und die Gegenwart des Alkohols lässt sich nur durch das grössere specifische Gewicht und den höheren Kochpunkt entdecken. Ein Gemische von 2 Th. Alkohol von 0,83 und 1 Th. Aether von 0,72 wird in der Heilkunde unter dem Namen von Hoffmann's Tropfen angewendet. Dalton hat folgende spec. Gewichte für Gemische von Aether, von 0,72 spec. Gewicht mit Alkohol von 0,83, bei + 20° Temperatur angegeben:

| Aether in Procent dem Gewicht nach. | Spec. Gewicht bei + 20°. |
|---|---|
| 90 | 0,732 |
| 80 | 0,744 |
| 70 | 0,750 |
| 60 | 0,768 |
| 50 | 0,780 |
| 40 | 0,792 |
| 30 | 0,804 |
| 20 | 0,816 |
| 10 | 0,828 |

Ein spec. Gewicht von 0,800 entspricht also 2 Th. Alkohol und 1 Th. Aether, wie es die schwedische Pharmacopöe vorschreibt *).

Die Verbindung von Aether mit Alkohol wird durch Wasser getrennt, welches den Alkohol aufnimmt und wobei der Aether sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begibt; betrug aber der Aether nicht mehr als ⅕ vom Volum des Gemisches, so kann Wasser nichts abscheiden, weil dazu so viel Wasser erforderlich ist, dass sich der Aether in demselben auflöst, dessen Lösungsvermögen ausserdem durch den eingemischten Alkohol erhöht ist. Beträgt dagegen der Aether ¼ vom Gemische, so wird, beim Schütteln mit dem gleichen Volum Wassers, ein Theil des Aethers abgeschieden. Setzt man mehr Wasser hinzu, so bleibt auch dieser Aether aufgelöst. Je weniger Alkohol im Uebrigen der Aether enthält, um so vollständiger und von um so weniger Wasser wird er abgeschieden.

Th. de Saussure versuchte die Zusammensetzung des Aethers auf die Weise zu bestimmen, dass er die Dämpfe desselben durch ein glühendes Porzellanrohr leitete, die Producte wägte und durch Verbrennung analysirte; allein die so erhaltenen Resultate fielen noch weniger befriedigend aus, als bei der auf gleiche Weise ausgeführten Analyse des Alkohols. Hierauf versuchte Gay-Lussac, wie beim Alkohol, das specifische Gewicht des gasförmigen Aethers zu bestim-

*) Man erhielt diese Auflösung von Aether in Alkohol ehemals durch Destillation von 3 Th. Alkohol mit 1 Th. Schwefelsäure, aber dabei immer mit einem sehr unsicheren Aethergehalt.

men; durch Versuche fand er es = 2,586. Als er nun die Gewichte von 2 Volumen ölbildendem Gas, = 1,9608, und von 1 Vol. Wassergas addirte, bekam er ein spec. Gewicht von 2,5809, woraus er schloss, dass sich 4 Volumen ölbildendes Gas und 1 Vol. Wassergas zu 2 Vol. Aethergas condensirt hätten. Er berechnete hiernach die procentische Elementar-Zusammensetzung des Aethers vollkommen übereinstimmend mit dem Resultate, welches später die Analyse nachwies. Diese Analyse wurde zuerst von Dumas und Boullay d. J. angestellt, und später mit gleichem Resultate von anderen Chemikern wiederholt. Sie fanden:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 65,05 | — | 4 | — | 65,31 |
| Wasserstoff | 13,85 | — | 10 | — | 13,33 |
| Sauerstoff | 21,24 | — | 1 | — | 21,36. |

Das Atom des Aethers wiegt nach dieser Analyse 468,15.

Wie diese Bestandtheile mit einander verbunden betrachtet werden sollen, darüber sind die Meinungen getheilt. Ich habe schon an einer anderen Stelle im Vorhergehenden die darüber herrschenden Ansichten angedeutet, um es wahrscheinlich zu machen, dass, wie verschiedenartig auch die Hypothesen über die Zusammensetzung des Aethers zu sein scheinen, es doch möglich wäre, dass, wenn wir die relativen Stellungen der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Aetheratom mit den Augen entdecken könnten, diese nach den beiden Hypothesen ganz dieselben, also beide Hypothesen gleich richtig wären, gerade so, wie es gleich richtig ist, wenn man z. B. das Manganoxyd-Oxydul als $\dot{\text{Mn}} + \dddot{\overline{\text{Mn}}}$ oder als $2\dot{\text{Mn}} + \ddot{\text{Mn}}$ betrachtet (vergl.. Bd. VI. p. 15—18). Da die Vorstellung, dass der Alkohol und Aether aus ölbildendem Gas und Wasser beständen, zu einer richtigen Kenntniss der procentischen Zusammensetzung beider führte, war es natürlich, dass diese Ansicht sich zuerst geltend machte, und noch jetzt wird sie fast allgemein von der französischen chemischen Schule befolgt. Indessen da wir Ursache haben, einen grossen Theil der organischen Stoffe als Oxyde von zusammengesetzten Radicalen zu halten, in der Art, wie wir z. B. die bereits im II. Bande abgehandelten Pflanzensäuren betrachteten, so

würde die Zusammensetzung des Aethers aus ölbildendem Gas und Wasser nicht consequent damit werden. Wenn es aber auf der einen Seite unbestritten ist, dass die Weinsäure, die Essigsäure, die Ameisensäure, Verbindungen von zusammengesetzten Radicalen mit Sauerstoff sind, so muss es eben so richtig sein, auch den Aether so zusammengesetzt zu betrachten. Auf diesen Grund habe ich seit den ersten Vorstellungen von der Zusammensetzung des Alkohols und Aethers aus ölbildendem Gas und Wasser zu zeigen gesucht, dass dieselbe, als bildlich und als ein einfaches Mittel, die relativen Proportionen der Bestandtheile dem Gedächtniss einzuprägen, mit Vortheil anwendbar sei, ohne dass man darum Ursache habe, von der Grundidee für die vegetabilische Zusammensetzung, nämlich diese Körper als Oxyde von zusammengesetzten Radicalen zu betrachten, abzuweichen.

In Betreff des historischen Gangs der Entwickelung der Ideen über die Zusammensetzung der Aetherarten habe ich anzuführen, dass Thénard schon 1807, durch Untersuchung des Essigäthers und Benzoëäthers, darlegte, dass diese Aetherarten von Alkalien in Alkohol und in Essigsäure oder Benzoësäure, welche letztere sich mit dem Alkali verbinden, zerlegt werden, woraus er schloss, dass sie Verbindungen der Säure mit Alkohol seien. Döbereiner zeigte 1823, dass dasselbe auch mit dem Ameisensäureäther der Fall zu sein scheine. 1828 versuchte Planiava die Richtigkeit von Thénard's Ansicht durch Synthese des Essigäthers nachzuweisen, wobei er fand, dass diese Aetherart aus einem Atom Essigsäure und einem Doppelatom Alkohol gebildet werde. In Beziehung hierauf suchte ich 1827 zu zeigen, dass, wenn auch diese analytischen und synthetischen Versuche vollkommen richtig wären und also die Verbindung das Atom Wasser enthielte, welches man mit dem Aether als zu Alkohol verbunden betrachten kann, es doch stets richtiger sein müsse, diese Körper als Verbindungen von 1 Atom Aether und 1 Atom wasserhaltiger Säure zu betrachten, da sie alle die allgemeinen Eigenschaften des Aethers, nicht aber die des Alkohols haben *). In einer aus-

*) Jahresbericht über die Fortschritte der phys. Wissensch. Eingereicht den 31. März 1827. p. 275.

führlichen Arbeit über die Zusammensetzung der Aetherarten zeigten Dumas und Boullay 1828, dass dieses Atom Wasser wirklich nicht darin enthalten ist, sondern dass die Aetherarten, welche Säuren enthalten, aus 1 At. Säure und 1 At. Aether bestehen, und dass der Alkohol, den Thénard erhielt, ein Product des Zersetzungsprozesses war. Hierdurch wurden sie zu der glücklichen Idee geleitet, den Aether als eine mit den Säuren verbindbare Basis zu betrachten. Sie stellten zwei Alternative auf, nämlich: 1) der Aether ist ganz und gar eine Salzbasis und der Alkohol sein Hydrat, in welchem Falle (ich führe hier ihre eignen Worte an) diese Körper auf folgende Weise zusammengesetzt zu betrachten sind:

1 Vol. Aether in Gasform { 1 Vol. ölbildendes Gas. ½ Vol. Wassergas.

1 Vol. Alkohol in Gasform { ½ Vol. ölbildendes Gas. ½ Vol. Wassergas.

Allein dieser Ansicht glaubten sie doch die andere vorziehen zu müssen, dass nämlich 2) das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, eine kräftige Salzbasis sei, die in dem gewöhnlichen Aether mit Wasser zu einem Hydrat, in den Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, mit Säuren und chemisch gebundenem Wasser, aber in den Aetherarten, welche durch Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure gebildet werden, ohne chemisch gebundenes Wasser, mit den Wasserstoffsäuren verbunden enthalten sei. Bei dieser letzteren Ansicht ist nachher die französische chemische Schule vorzugsweise stehen geblieben.

Die Idee, den Aether, wie man ihn auch im Uebrigen zusammengesetzt betrachten mag, für einen den Basen analogen Körper zu halten, hat in die Lehre von den Aetherarten eine, früher vermisste Klarheit gebracht. Da es sich aber bald durch Versuche herausstellte, dass dem ölbildenden Gas alle basischen Eigenschaften vollkommen mangeln, dass es sich nicht mit wasserhaltiger Schwefelsäure, weder der verdünnten noch der concentrirten, nicht mit Chlor- oder Brom-Wasserstoffsäuregas verbindet, so konnte diese Ansicht von der basischen Natur des ölbildenden Gases unmöglich als eine annehmbare Theorie für gut erkannt werden. Es entstand dann die Frage: Wie soll dieser mit den Basen

analoge Körper zusammengesetzt betrachtet werden? Nichts schien natürlicher und einfacher, als dass sich seine Zusammensetzung zu der der unorganischen Basen, wie die Zusammensetzung der organischen Säuren zu der der unorganischen verhielte, das heisst, dass er das Oxyd eines aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Radicals sei, und dass die Zusammensetzungsformel dieses Oxyds dann durch $C^4 H^{10} + O$ ausgedrückt werden könne, welche Verhältnisse ich 1833 in einer allgemeinen Betrachtung über die Zusammensetzung der organischen Atome darzulegen suchte *), indem ich daselbst als Wahrscheinlichkeit aufstellte, was wir in dem Folgenden vollkommen bewiesen finden werden, dass nämlich der Aether auf 2 Atome Radical 1 Atom Sauerstoff enthält **). Wiewohl dieses Oxyd keine basischen Reactionen äussert, besitzt es doch das Vermögen, mit Sauerstoffsäuren sowohl neutrale als saure Verbindungen zu bilden, und mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder seinen Sauerstoff gegen den Salzbilder auszutauschen, ganz so wie ein unorganisches Oxyd, wiewohl das Spiel der Verwandtschaften hier nicht so rasch und unmittelbar

*) Jahresbericht etc. Eingereicht den 31. März 1833. p. 185—197.

**) In seinem vortrefflichen Handbuch der angewandten Chemie (Th. V. p. 89, deutsche Uebersetzung) führt Dumas an, dass auch diese letztere Ansicht von ihm und Boullay in ihrer oben citirten Abhandlung über die Zusammensetzung der Aetherarten (Annales de Chemie et de Physique, T. XXXVI. p. 44) ausgesprochen sei, auch hat er mit Beziehung hierauf dieselbe nach gleichen Zusammensetzungsformeln aufgestellt. Ich habe in dem Text mit ihren eignen Worten und ihrer Aufstellung Alles angeführt, was in dieser Abhandlung darüber vorkommt, und mehr hat auch Dumas selbst nicht in seinem Handbuche V. 91 zur Stütze dieser Behauptung zu sagen gehabt. In einer anderen Abhandlung (Ann. de Ch. et de Ph. T. LVI. p. 114) gibt er an, dass ich von den beiden, von ihm und Boullay aufgestellten Ansichten, derjenigen den Vorzug gegeben und sie entwickelt habe, welche sie verworfen, und diejenige verworfen, welche sie angenommen haben. Das Wahre hiervon ist, dass ich ihrer Idee, den Aether als einen den Basen analogen Körper zu betrachten, vollkommen beistimme, dass ich aber ihre beiden Alternativen, wie diese Basis zusammengesetzt zu betrachten sei, dass nämlich die Basis entweder ölbildendes Gas sei oder aus dessen Verbindung mit seinem ½ Volum Wassergas bestehe, als nicht annehmbar verwerfe.

vor sich geht, wie bei den, mit weit stärkeren Verwandtschaften begabten unorganischen Körpern. Ich werde hier eine Vergleichung zwischen der Ansicht der französischen Schule von der Zusammensetzung der Aetherarten, und der von mir in dem Vorhergehenden entwickelten aufstellen. Nach der ersteren wird angenommen, dass der Aether aus Kohlenwasserstoff und Wasser bestehe $= C^4 H^8 + \dot{H}$; dieser $C^4 H^8$ sei $= X$. Nach der anderen Ansicht besteht der Aether aus $C^4 H^{10} + O$. Wir wollen $C^4 H^{10} = Ae$ setzen.

| | | |
|---|---|---|
| Aether | $X + \dot{H}$ | $\dot{A}e$ |
| Oxaläther | $X\ddot{C} + \dot{H}$ | $\dot{A}e\,\ddot{C}$ |
| Aetheroxalsäure | $X\ddot{C}^2 + 2\dot{H}$ | $\dot{A}e\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$ |
| Essigäther | $X\bar{A} + \dot{H}$ | $\dot{A}e\bar{A}$ |
| Acetal | $X^3\bar{A} + 3\dot{H}$ | $\dot{A}e^3\,\bar{A}$ |
| Salzäther | $X + HCl$ | $Ae\,Cl.$ |

Diese Vergleichung zeigt, dass die letztere Ansicht dem Verhalten der unorganischen basischen Oxyde vollkommen folgt. Die erstere dagegen hat eine grosse Analogie mit den Verbindungen des Ammoniaks, wenn man nämlich, wie wir uns vorstellen, dass es in den Ammoniumsalzen der Fall sei, den Wasserstoff des Wassers zu dem Radical hinzuaddirt, welches mit dem Sauerstoff ein Oxyd wird; dann aber entsteht absolut das Verhältniss der andern Reihe, und die beiden Ansichten fallen ganz zusammen, mit dem Unterschiede jedoch, dass man bei $C^4 H^8$ nicht eher basische Eigenschaften annehmen kann, als nach jener Hinzufügung von Wasserstoff. Aber gerade der Umstand, dass der Kohlenwasserstoff in der Hypothese als das Basische im Aether angenommen werden soll, macht die Vergleichung mit den Ammoniumsalzen hinkend. Ueberdem konnte $\dot{N}H^4$ oder das Ammoniumoxyd noch nicht isolirt dargestellt werden, was dagegen mit dem Aether der Fall ist, so dass, was für die Ammoniumsalze nur wahrscheinliche Vorstellungsweise bleibt, in Betreff der Aether-Verbindungen zur vollkommenen Wirklichkeit übergegangen ist.

Wir werden also in dem Folgenden den Aether nur unter der Vorstellung, dass er ein Oxyd ist, betrachten. Dann aber muss sein Radical durch einen Namen bezeichnet, und nach

diesem der Name des Oxyds gebildet werden. Wir werden den von Liebig vorgeschlagenen Namen Aethyl (von αἰϑὴρ Aether und ὕλη, Stoff) wählen, und darnach für den Aether den wissenschaftlichen Namen Aethyloxyd bilden. Nach den oben pag. 34 angegebenen Prinzipien für die Bildung der Formeln vegetabilischer Radicale, wird die Formel für Aethyl = ${}^{4}_{10}$Ae, und für Aethyloxyd = ${}^{4}_{10}\dot{A}$e.

Eine Betrachtung über die aus dem specifischen Gewicht des gasförmigen Aethers abgeleiteten Bestandtheile dieses Körpers führt zu sehr aufklärenden Resultaten. Der Aether enthält, auf 1 Volumen Sauerstoffgas, 4 Vol. Kohlengas und 10 Vol. Wasserstoffgas.

| | | |
|---|---|---|
| 4 Vol. Kohlengas | = | 3,3712 |
| 10 Vol. Wasserstoffgas | = | 0,6880 |
| 1 Vol. Sauerstoffgas | = | 1,1026 |
| | | 5,1618 |

Wäre die Summe dieser Zahlen gleich dem oben angegebenen spec. Gewicht des Aethergases, so würden die 15 einfachen Volumen des Aethers zu einem einzigen condensirt sein. Aber das specif. Gewicht des Aethergases ist nur halb so gross, als jene Summe, nämlich 2,5809, und zeigt also, dass diese 15 Volumen sich zu 2 condensirt haben. Von diesen 2 Volumen ist das eine Sauerstoffgas. Was dagegen das Gas des Aethyls betrifft, so kann entweder das andere Volumen Aethylgas sein, welches sich dann ohne Condensation mit Sauerstoffgas verbunden hat, oder es haben sich 2 Vol. Aethylgas mit 1 Vol. Sauerstoffgas verbunden und von 3 zu 2 Vol. condensirt. Dies sind bekanntlich die gewöhnlichen Alternativen. Im ersteren Falle bekommen wir das specif. Gewicht des Aethylgases, wenn wir von der erhaltenen Summe das Gewicht des Sauerstoffgases abziehen; es bleiben dann 4,0592. Im andern Falle aber ist dies das Gewicht von 2 Volumen Aethylgas, das specif. Gewicht desselben also nur halb so gross, nämlich 2,0296. Dass dieses letztere das richtige ist, findet man aus dem specif. Gewicht des Aethylchlorürgases, wovon 2 Volumen bestehen aus 1 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Aethylgas, ohne Condensation, und wovon das letztere 2,0296 wiegt.

Die 7 einfachen Volumen der Bestandtheile des Aethyls haben sich also in der Verbindung zu 1 Volumen verdichtet.

Das Aethyloxyd enthält, dem zufolge, in Gasform 1 Vol. Aethyl und ½ Vol. Sauerstoffgas, es besteht also aus 2 Volumen oder Atomen Radical und 1 Vol. oder Atom Sauerstoff.

Das Atom des **Aethyls** ist zusammengesetzt aus:

| | At. | Procent. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 | 83,006 |
| Wasserstoff | 5 | 16,994. |

Das einfache Atomgewicht ist 184,175, das doppelte 368,350. — Vielleicht glückt es einmal, diese Verbindung in isolirter Form darzustellen.

Das Aethyloxyd bildet mit Säuren sowohl neutrale als saure Verbindungen. Die sauren sind aus 1 Atom Aethyloxyd, 1 At. Wasser und 2 At. Säure zusammengesetzt. Sie sind also von gleicher Art mit den sauren Salzen unorganischer Basen; saures weinsaures Kali z. B. besteht aus 1 At. weinsaurem Kali und 1 At. weinsaurem Wasser. Dieses Wasser wird gegen andere Basen ausgetauscht und es entstehen dann neutrale Doppelsalze. Auf gleiche Weise besteht das saure weinsaure Aethyloxyd aus 1 At. neutralem weinsaurem Aethyloxyd und 1 At. weinsaurem Wasser, welches letztere gegen Basen ausgetauscht werden kann, wodurch Doppelsalze entstehen, in denen Aethyloxyd die eine Basis ist. Die sauren Aethyloxyd-Salze wurden früher, ehe man ihre eigentliche Natur erkannt hatte, zuerst Weinsäuren und hernach Aethersäuren genannt. Wiewohl ich im Vorhergehenden, als ich diese Ansichten von der Zusammensetzung des Aethers noch nicht entwickelt hatte, stets die empirischen Namen angewandt habe, so werde ich doch nun bei Beschreibung dieser Verbindungen rein wissenschaftliche Benennungen gebrauchen. Die neutralen Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren sind bei gewöhnlicher Temperatur mehrentheils Liquida; sie haben einen ätherartigen Geruch und einen süsslichen, brennenden Aethergeschmack. Einige davon krystallisiren, gleichen aber in Geruch und Geschmack den übrigen. In Wasser lösen sie sich wenig, leicht dagegen in Alkohol und in Aether. Versucht man sie durch doppelte Zersetzung zu zerlegen, so geschieht dies nur langsam und

selten vollständig. Versucht man, vermittelst der Hydrate der Alkalien das Aethyloxyd von der Säure frei zu machen, so ist dazu eine längere Einwirkung nöthig, und selten glückt es, auf diese Weise die ganze Säuremenge mit dem Alkali verbunden zu erhalten. Der Aether, indem er frei wird, vereinigt sich in statu nascenti mit dem Wasser des Hydrats zu Alkohol, so dass man auf diese Weise nie Aethyloxyd, sondern stets Alkohol erhält, wie ich bereits bei diesem anführte. Gewiss ist es möglich, dass es ein mit dem Alkohol gleich zusammengesetztes Aethyloxyd-Hydrat geben könne und dass es auch bei Abscheidung des Aethyloxyds durch Kalihydrat wirklich entstehe, dass es sich aber sogleich zu Alkohol umsetze, gerade so, wie wir es von der wasserhaltigen Cyansäure wissen, die sich sogleich in Cyanursäure umsetzt. Die Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern gleichen den Verbindungen des Aethyloxyds mit Säuren, ganz so wie die Haloïdsalze eines unorganischen Radicals den mit Sauerstoffsäuren gebildeten Salzen seines Oxyds gleichen.

Ich werde hier zuerst die Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren beschreiben, da hierdurch das Studium der Aetherarten bedeutend erleichtert wird.

*Schwefelsaures Aethyloxyd.* Die Schwefelsäure bildet keine, bis jetzt für sich darstellbare, neutrale Verbindung mit dem Aethyloxyd. Man erhält sie stets in Gestalt von Doppelsalz in Verbindung mit einem anderen schwefelsauren Salze.

*Zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd*, ${}_{10}^{4}\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}\,\dddot{S}$. Weinschwefelsäure, Aetherschwefelsäure. Bei Entwickelung der Theorie der Aetherbildung habe ich die Geschichte der Entdeckung dieses sauren Körpers und die Untersuchung seiner Zusammensetzung bis auf Hennel und Serullas angegeben. Auf den Grund dieser Versuche glaubte man, dass er aus Schwefelsäure, Kohlenwasserstoff und chemisch gebundenem Wasser bestände, bis Sérullas darlegte, dass er als zweifach-schwefelsaurer Aether betrachtet werden müsse. Einige spätere Versuche von Liebig, Wöhler und Magnus, über die Zusammensetzung der Doppelsalze, schienen dagegen zu zeigen, dass diese stets 1 Atom Wasser enthalten, womit der Aether zu Alkohol verbunden angenom-

men werden konnte, und man betrachtete nun den sauren Körper als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Alkohol, bis Marchand zeigte, dass das Kali-Doppelsalz ohne Wasser krystallisire, dass es also keinen Alkohol enthalten könne, und dass auch die übrigen Doppelsalze im luftleeren Raum über Schwefelsäure von ihrem ganzen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser befreit werden können.

Das zweifach-schwefelsaure Aethyloxyd wird auf folgende Weise dargestellt: Man vermischt 1 Theil Alkohol, den man künstlich abkühlt, mit 1 bis 2 Th. Schwefelsäure von 1,85, mit der Vorsicht, dass sich das Gemische nicht erhitzt, wodurch es sich gelb oder braun färben würde. Die Flüssigkeit, welche wasserklar sein muss, wird mit Wasser verdünnt und entweder mit kohlensaurem Bleioxyd oder mit kohlensaurer Baryterde gesättigt; die Schwefelsäure bildet ein unauflösliches Salz, welches von der Auflösung des Aethyloxyd-Doppelsalzes abfiltrirt wird, die man dann bei einer sehr gelinden Wärme zur Verjagung des Alkohols abdampft. Das Barytsalz wird darauf genau mit verdünnter Schwefelsäure, oder das Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, worauf man die abfiltrirte saure Flüssigkeit an einem trockenen Orte freiwillig abdampfen lässt oder sie zur Concentration im luftleeren Raum neben Schwefelsäure setzt. Sie zersetzt sich, gleich der Unterschwefelsäure, wenn diese Concentration zu weit getrieben wird. Vogel erhielt diese saure Verbindung von 1,319 spec. Gewicht, von ölartiger Consistenz und ätzend saurem Geschmack. In der Siedhitze wird sie in der Art zersetzt, dass sich die Schwefelsäure mit Wasser zu wasserhaltiger Säure verbindet und das Aethyloxyd sich auf Kosten von Wasser zu Alkohol umsetzt. Selbst bei längerer Aufbewahrung der Auflösung in Wasser erleidet sie theilweise dieselbe Zersetzung. Wird sie dagegen in einem gewissen Grade von Concentration erhitzt, so bekommt man nicht Alkohol, sondern Aether und wasserhaltige Schwefelsäure. In ihrem höchst concentrirten Zustand aber tritt eine Einwirkung der Bestandtheile des Aethyloxyds auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure ein, es destillirt ein ölartiger Körper über, zugleich aber schwärzt sich die Säure und es entwickelt sich Schwefligsäuregas. Destillirt man sie mit essigsaurem oder ameisensaurem Kali,

so erhält man essigsaures oder ameisensaures Aethyloxyd und in der Retorte bleibt schwefelsaures Kali. Chlor und Salpetersäure zerstören das Aethyloxyd in dieser sauren Verbindung und es bleibt wasserhaltige Schwefelsäure zurück. Sie besteht aus 61,235 schwefelsaurem Aethyloxyd und 38,765 schwefelsaurem Wasser, und ihr Atom wiegt 1582,955. In 100 Th. enthält sie

| | | Atome. |
|---|---|---|
| Schwefelsäure | 63,32 | — 2 |
| Aethyloxyd | 29,57 | — 1 |
| Wasser | 7,11 | — 1 |

Diejenigen Chemiker, welche dieselbe als eine eigene Säure, als Aetherschwefelsäure, betrachten, stellen ihre Zusammensetzung in wasserfreier Form folgendermasen auf:

| | | | | Atome. |
|---|---|---|---|---|
| Schwefelsäure . . . . . . . . . | | | 68,1637 | 2 |
| Aethyloxyd | Kohlenstoff | 20,7924 | 31,8363 | 4 |
| | Wasserstoff | 4,2434 | | 10 |
| | Sauerstoff | 6,8005 | | 1 |

So betrachtet ist ihr Atomgewicht 1470,476 und ihre Sättigungs-Capacität 6,8005. Die Doppelsalze werden dann als Verbindungen von 1 Atom dieser Säure und 1 Atom der unorganischen Basis betrachtet.

Wird das Wasser in der wasserhaltigen Schwefelsäure gegen eine andere Basis ausgetauscht, so entstehen Doppelsalze (die ätherschwefelsauren Salze). Sie sind sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die meisten haben einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, geben schwefelsäurehaltiges Weinöl (wovon weiter unten), schweflige Säure, Kohlensäure, Wasser, ölbildendes Gas, und hinterlassen in der Retorte die unorganische Basis mit Schwefelsäure verbunden und mit Kohle gemengt zurück. Mit ungelöschtem Kalk destillirt, geben sie ein Gemenge von schwefelsäurehaltigem Weinöl und Alkohol; im wasserhaltigen Zustand oder bei Anwendung von Kalkhydrat, geben sie Alkohol. In der Luft erhitzt, lassen sie sich entzünden und brennen. Wird ihre Lösung in Wasser lange gekocht, so werden sie sehr langsam zersetzt, es destilliren Wasser und Alkohol über, und in der Flüssigkeit bildet sich

ein zweifach-schwefelsaures Salz. Werden sie in trockner Form mit Schwefelsäure, die ¼ Wasser enthält, destillirt, so kann die Umsetzung des Aethyloxyds in Alkohol partiell verhindert werden und man bekommt ein Gemenge von Aethyloxyd mit mehr oder weniger Alkohol, je nach der mehr oder weniger gut getroffenen Säure-Menge. Destillirt man sie in Vermischung mit Salzen, deren electronegativer Bestandtheil mit dem Aethyloxyd oder dessen Radical flüchtige Verbindungen bilden kann, so erhält man diese, und es bleibt ein neutrales schwefelsaures Salz zurück. Viele dieser Doppelsalze enthalten Krystallwasser; manche verlieren dasselbe vollständig, wenn sie in fein geriebenem Zustand hinreichend lange im luftleeren Raum über Schwefelsäure gelassen werden.

Man stellt diese Doppelsalze am besten auf die Weise dar, dass das bei der Bereitung des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds erhaltene lösliche Salz von Baryterde, Kalkerde oder Bleioxyd mit der kohlensauren oder schwefelsauren Base ausgefällt wird, wenn dies anders thunlich ist. Wo dies nicht der Fall ist, wird die Base in dem zuvor von Baryt, Kalk oder Bleioxyd auf gewöhnliche Weise befreiten sauren schwefelsauren Aethyloxyd aufgelöst. Bei der folgenden Beschreibung der einzelnen Salze sind hauptsächlich die Angaben von **Marchand** benutzt worden, der neuerlich darüber eine sehr ausführliche Untersuchung angestellt hat.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Kali*, $\dot{A}e\,\ddot{S} + \dot{K}\,\ddot{S}$. Weinschwefelsaures oder ätherschwefelsaures Kali*). Es krystallisirt leicht in grossen, klaren, tafelförmigen Krystallen, wenn man eine etwas concentrirte Lösung an einem warmen Orte freiwillig verdunsten lässt; ein grosser Theil efflorescirt dabei. Es hat einen süsslich-salzigen kühlenden Geschmack. Es ist luftbeständig, in Wasser sehr leicht löslich. 100 Th. Wasser lösen bei + 17° 127 Th. auf. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es enthält kein Krystallwasser. Es lässt sich nicht schmelzen, ohne eine partielle Zersetzung zu erleiden, die schon bei 100° beginnt. Es besteht aus $\dot{A}e\,\ddot{S} = 47{,}045$ und $\dot{K}\,\ddot{S} = 52{,}955$, und enthält

*) Da diese Synonymie allen folgenden Salzen gemeinschaftlich ist, wird sie nur hier angeführt.

28,63 Proc. Kali und 22,72 Proc. Aethyloxyd. Sein Atomgewicht ist 2060,396.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Natron*, $\dot{A}e\ddot{S} + \dot{N}a\ddot{S} + 2\dot{H}$. Es hat so grosse Neigung zum Effloresciren, dass es schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu bekommen ist. Es bildet durchsichtige, sechsseitige Tafeln, die in warmer Luft verwittern und auch über Schwefelsäure unter der Luftpumpe ihren ganzen Gehalt an Krystallwasser, der 10,78 Proc. beträgt, verlieren. Bei + 86° schmilzt es zu einem klaren Liquidum. Das wasserfreie Salz ist nicht schmelzbar; bis 100°—108° erhitzt, zersetzt es sich. In feuchter Luft zerfliesst es. 100 Th. Wasser von + 17° lösen 165 Th. wasserfreies Salz auf. In Aether ist es nicht löslich; dagegen wird es von Alkohol gelöst, und aus der siedendheiss gesättigten Lösung schiesst eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, worin letzterer die Stelle des Krystallwassers vertritt; dieselbe Verbindung fällt als ein krystallinisches Pulver zu Boden, wenn man zu der Alkohollösung Aether mischt.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Ammoniak*, $\dot{A}e\ddot{S} + \dot{N}H^4\ddot{S}$. Es bildet beim freiwilligen Verdunsten, ebenfalls unter starkem Effloresciren, klare, sehr leicht zerfliessliche Krystalle, die kein Krystallwasser enthalten. Es ist auch in Alkohol und Aether löslich und schiesst daraus unverändert wieder an. Bei + 62° schmilzt es, ohne an Gewicht zu verlieren. Erst bei 108° fängt es an sich zu zersetzen und entwickelt dabei Alkohol und Weinöl, — Marchand hat eine Verbindung dieses Doppelsalzes mit dem Kali-Doppelsalz dargestellt, welche nach der Formel $(\dot{A}e\ddot{S} + \dot{N}H^4\ddot{S}) + 2(\dot{A}e\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S})$ zusammengesetzt ist. Sie krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung von 6 Th. Ammoniak-Doppelsalz und 7 Th. Kali-Doppelsalz, Beim Erhitzen bis zu + 120° liefert sie, ausser den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten, Cyanwasserstoffsäure.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Lithion*, $\dot{A}e\ddot{S} + L\ddot{S} + 2\dot{H}$. Man erhält es, jedoch nur schwierig, in grossen, wasserklaren Krystallen durch Verdunstung seiner Lösung im leeren Raum über Schwefelsäure. Durch Anwendung von Wärme beim Abdampfen würde sich das Salz zersetzen.

Es zerfliesst sehr schnell, ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

*Schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde*, $\dot{Ae}\,\ddot{\bar{S}} + \dot{Ba}\,\ddot{\bar{S}} + 2\dot{H}$. Krystallisirt beim Verdunsten in gelinder Wärme in glänzenden, durchsichtigen Tafeln oder rhombischen Prismen, die sich in der Luft nicht verändern. 100 Th. Wasser von + 17° lösen 108,5 Th. Salz auf. In kaltem Alkohol ist es unlöslich; siedender entzieht ihm die Hälfte des Krystallwassers, und löst ein wenig Salz auf. Bis zu etwa + 50° in einem Strom trockner Luft erwärmt, oder auch im leeren Raum über Schwefelsäure, verliert es seinen ganzen Wassergehalt, der 8,48 Proc. beträgt. Bei + 100° bis 110° bildete sich Weinöl, Alkohol etc.

*Schwefelsaure Aethyloxyd-Strontianerde*, $\dot{Ae}\,\ddot{\bar{S}} + \dot{Sr}\,\ddot{\bar{S}}$. Krystallisirt ähnlich wie das vorhergehende Salz, enthäl aber kein Wasser. Selbst in sehr verdünnter Lösung wird es durch Kochen zersetzt, unter Fällung von schwefelsaurer Strontianerde und Bildung von Alkohol.

*Schwefelsaure Aethyloxyd-Kalkerde*, $\dot{Ae}\,\ddot{\bar{S}} + \dot{Ca}\,\ddot{\bar{S}} + 2\dot{H}$, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten aus einer syrupdicken Lösung in klaren länglichen vierseitigen Tafeln. Es ist sehr leicht löslich in Wasser; bei + 8° löst dasselbe sein gleiches Gewicht davon auf, bei + 17° nehmen 100 Th. Wasser 124,7 Th., bei + 30° 158 Th. Salz auf, bei 100° fast jedes Verhältniss. In Alkohol verliert es zuerst sein Krystallwasser und löst sich dann auf; die Lösung wird durch Aether gefällt. Im leeren Raum über Schwefelsäure verliert es das Wasser, welches 10,97 Proc. beträgt; eben so bei einer Temperatur von + 80°. Nachher kann es ohne Zersetzung bis 100° erhitzt werden. Steigert man die Hitze bis auf 110°, so gibt es, ohne zu schmelzen, reinen Aether, dem erst später andere Zersetzungsprodukte beigemengt sind. Bei recht vorsichtig geleiteter Destillation bekommt man den Rückstand frei von Kohle. Bei raschem Erhitzen gibt das Salz viel Weinöl. Das krystallisirte Salz enthält 17,354 Proc. Kalkerde und 22,82 Proc. Aether, und sein Atomgewicht ist 2051,454. Dieses und das Kalisalz werden am Allgemeinsten zu doppelten Zersetzungen angewendet, daher

**ich deren nähere Zusammensetzungs-Proportionen angegeben habe.**

***Schwefelsaure Aethyloxyd-Talkerde***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Mg}\dddot{S} + 4\dot{H}$, krystallisirt in quadratischen Tafeln oder vierseitigen Prismen, die in der Luft verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Kochender Alkohol entzieht ihm das Wasser. Bei + 80° oder im Vacuum über Schwefelsäure verliert es die Hälfte seines Wassers = 2 Atome. Bei + 90° geht auch die andere Hälfte weg. Der ganze Wassergehalt beträgt 20,65 Proc.

***Schwefels. Aethyloxyd-Thonerde***, $3\dot{Ae}\dddot{S} + \dddot{\overline{Al}}\dddot{S}^3 + x\dot{H}$, bildet, nach dem Abdampfen im leeren Raum, eine gummige Masse mit geringen Spuren von Krystallisation. Beim Abdampfen bei sehr gelinder Wärme, und selbst auch schon im leeren Raum, zersetzt es sich. Es zerfliesst an der Luft, ist in Alkohol löslich.

***Schwefels. Aethyloxyd-Manganoxydul***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Mn}\dddot{S} + 4\dot{H}$ krystallisirt in morgenrothen Tafeln, ist sehr luftbeständig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Verliert seine 19,01 Proc. Krystallwasser nur sehr schwierig.

***Schwefels. Aethyloxyd-Eisenoxydul***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Fe}\dddot{S} + x\dot{H}$, bildet sich, unter Wasserstoffgas-Entwickelung, durch Auflösen von Eisen in der Lösung des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds; aus der concentrirten Lösung krystallisirt es in grünlichen vierseitigen Prismen, die sich leicht in der Luft zersetzen.

***Schwefels. Aethyloxyd-Eisenoxyd***, $3\dot{Ae}\dddot{S} + \dddot{\overline{Fe}}\dddot{S}^3 + x\dot{H}$, krystallisirt schwierig in gelben Tafeln, die zerfliessen und sich an der Luft leicht zersetzen.

***Schwefels. Aethyloxyd-Kobaltoxyd***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Co}\dddot{S} + 2\dot{H}$, schiesst in schönen, grossen, dunkelrothen Krystallen an, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Erst bei + 94° verliert es sein Wasser, = 9,5 Proc.

***Schwefels. Aethyloxyd-Nickeloxyd***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Ni}\dddot{S} + 2\dot{H}$, bildet grüne, körnige Krystalle.

***Schwefels. Aethyloxyd-Zinkoxyd***, $\dot{Ae}\dddot{S} + \dot{Zn}\dddot{S} + 2\dot{H}$, bildet grosse, klare, tafelförmige Krystalle, leicht löslich in Wasser und in Alhohol. Bei + 50° oder im leeren Raum

verliert es sein Wasser = 10,23 Proc. Länger im leeren Raum gelassen, wird es feucht und entwickelt Aether, so dass zuletzt nur ein Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurückbleibt.

*Schwefels. Aethyloxyd-Cadmiumoxyd*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}d\,\dddot{S} + 2\dot{H}$, krystallisirt in langen, klaren Prismen, sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich, durch welchen letzteren sie sich von beigemengtem schwefelsaurem Salz befreien lassen.

*Schwefels. Aethyloxyd-Uranoxydul*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{U}\,\dddot{S} + x\,\dot{H}$, bildet eine grünlich gelbe, blumenkohlähnlich efflorescirte, in Wasser leicht, in Alkohol schwierig lösliche Masse. Wird durch Kochen leicht zersetzt, zerfliesst an der Luft.

*Schwefels. Aethyloxyd-Uranoxyd*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \bar{\ddot{U}}\,\dddot{S}^3 + x\,\dot{H}$, trocknet zu einer gelben Salzkruste ein, zersetzt sich schon bei + 60°.

*Schwefels. Aethyloxyd-Quecksilberoxyd*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{H}g\,\dddot{S}$. Gelbliche, zerfliessliche Salzmasse, die sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zersetzt.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Bleioxyd.* 1. Neutrales, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Krystallisirt beim vorsichtigen Abdampfen in sehr schönen, grossen, klaren Tafeln, ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich, reagirt sauer, verliert im leeren Raum sein Wasser = 7,28 Proc. Durch Wärme lässt es sich nicht ohne vollständige Zersetzung des Salzes austreiben. Liefert dabei unter allen Salzen die grösste Menge von Weinöl. Schon bei gewöhnlicher Temperatur und luftdicht verschlossen, zersetzt sich dieses Salz allmälig und dunstet Aether und Weinöl aus, daher es auch stets einen Geruch besitzt. 2. Basisches, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{P}b\,\dddot{S} + \dot{P}b$. Es entsteht durch Digestion des neutralen mit frischgefälltem Bleioxyd, wodurch man eine weder sauer, noch alkalisch reagirende Auflösung bekommt, die durchaus nicht krystallisirt, sondern zu einer festen, ganz unkrystallinischen Masse eintrocknet und auch in Alkohol löslich ist. Kohlensäure fällt daraus die Hälfte des Bleioxyds. Dieses Salz ist viel beständiger als das neutrale. Bei der trocknen Destillation liefert es nur Alkohol und Weinöl. Es enthält kein Wasser.

*Schwefels. Aethyloxyd-Kupferoxyd*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{C}u\,\dddot{S} + 4\,\dot{H}$. Es bildet grosse, blaue, luftbeständige achtseitige Tafeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Im leeren Raum verliert es kein Wasser, auch nicht bei + 100°. Wenige Grade darüber fängt es an zu entweichen, wobei aber auch eine vollständige Zersetzung des Salzes eintritt. Sein Wassergehalt beträgt 18,62 Proc. Mit Ammoniak scheint es keine Verbindung einzugehen.

*Schwefels. Aethyloxyd-Silberoxyd*, $\dot{A}e\,\dddot{S} + \dot{A}g\,\dddot{S} + 2\,\dot{H}$. Es bildet kleine glänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystallschuppen, deren Wassergehalt, = 7,15 Proc., weder im leeren Raum noch durch Wärme auszutreiben ist.

*Aethionsäure und Isaethionsäure*. Diese beiden sauren Körper sind von Magnus entdeckt worden. So lange ihre wahre Natur nicht entschieden bestimmt ist, werde ich dafür diese, vom Entdecker ihnen gegebenen empirischen Namen beibehalten. Man erhält diese Verbindungen auf folgende Weise: In wasserfreien Alkohol, der in einem Gemenge von Schnee und Kochsalz künstlich abgekühlt ist, werden die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure eingeleitet, und zwar so langsam, dass keine Erhitzung statt finden kann, und bis der Alkohol in ein gelbliches, öliges Liquidum verwandelt ist. Ist zu viel Schwefelsäure hinzugekommen, so krystallisirt diese heraus; man mischt dann noch ein wenig Alkohol hinzu und schüttelt um, bis sich die Säure wieder aufgelöst hat. Hierbei verwandeln sich ¾ der Schwefelsäure in eine Aethersäure von anderen Eigenschaften als die vorhergehende, und ¼ in eine Verbindung von 1 At. Schwefelsäure mit 3 At. Wasser. Magnus nennt die so gebildete Säure *Aethionsäure* (von Aether und θεῖον Schwefel). Wird das obige Liquidum mit Wasser verdünnt, so erwärmt es sich nicht mehr, und wird es mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so entsteht ein Barytsalz der neuen Säure, welches nach dem Abdampfen nicht krystallisirt und in trockner Form nicht in Alkohol löslich ist. Durch diese beiden Umstände unterscheidet es sich von der oben beschriebenen schwefelsauren Aethyloxyd-Baryterde. Wird die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt, so bekommt man eine saure Flüssigkeit, die in der Siedhitze zersetzt wird, unter

Erzeugung von weiter unten zu beschreibenden Produkten. Bei der trocknen Destillation gibt das Barytsalz kein Weinöl, aber viel brenzlich riechende Schwefelsäure. Bei der Analyse fand Magnus, dass dieses Salz vollkommen dieselbe Zusammensetzung wie die schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde hatte und also eine isomerische Verbindung davon war. Dies ist ungefähr Alles, was über diesen Körper bekannt ist

Wird die von Baryterde befreite Aethionsäure der Siedhitze ausgesetzt, so entsteht darin freie Schwefelsäure und eine andere sogenannte Aethersäure, die eine weniger leicht veränderliche ist als die Aethionsäure, aber mit dieser und mit dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd ganz gleiche procentische Zusammensetzung und gleiches Atomgewicht hat. Magnus nannte sie *Jsaethionsäure* (von ἴσος gleich). Wird äthionsaurer Baryt gekocht, so entsteht, unter Fällung von schwefelsaurem Baryt, isäthionsaurer Baryt.

Die Versuche von Magnus sind von Liebig wiederholt und bestätigt worden. Er gibt für die Darstellung der Isäthionsäure folgende Vorschrift: Aether wird bei 0° mit dem Gas von wasserfreier Schwefelsäure gesättigt. Es ist nicht zu vermeiden, dass hierbei nicht schweflige Säure entstehe; die Masse wird zuletzt syrupdick. Man vermischt sie genau mit einem gleichen Volum Aether und hernach mit 4 Volum Wasser, welches unveränderten Aether und darin aufgelöstes Weinöl abscheidet, das man wegnimmt. Die saure Flüssigkeit wird hierauf 3 Stunden lang oder so lange gekocht, bis jede Spur von schwefliger Säure und Alkohol verflüchtigt sind, indem man das abdunstende Wasser durch neues ersetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun. Sie wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und halb abgedampft. Dabei, und noch mehr während des Erkaltens, setzt sie auf der Oberfläche eine Salzhaut ab. Dieses Salz enthält eine vierte Aethersäure, auf die ich weiter unten zurückkommen werde. Die Flüssigkeit wird nun mit ihrem gleichen Volumen Alkohol vermischt, wodurch noch mehr von diesem Salz gefällt wird; die davon abfiltrirte Lösung wird zum dünnen Syrup abgedampft, aus welchem die isäthionsaure Baryterde ganz rein anschiesst.

Die durch Schwefelsäure von Baryterde befreite Säure lässt sich in der Wärme ohne Zersetzung bis zur Syrups-

consistenz abdampfen, aber in fester Form konnte sie nicht erhalten werden. Sie schmeckt scharf sauer, ohne ätzend zu sein. Sie besitzt als Säure starke Affinitäten, entwickelt aus Kochsalz Salzsäure und treibt aus den essigsauren Salzen die Essigsäure aus, ohne dass sich Aethylchlorür oder essigsaures Aethyloxyd bildet, wie es mit dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd der Fall ist. Mit Basen bildet sie neutrale, leicht lösliche Salze, von denen die mit Alkali und alkalischen Erden ohne Zersetzung über + 300° vertragen. Diese Salze sind mit den entsprechenden Doppelsalzen des Aethyloxyd vollkommen isomerisch, mit Ausnahme des Gehalts an Krystallwasser, der variirend sein kann.

Magnus hat beobachtet, und durch Liebig ist es bestätigt worden, dass sich aus diesen Salzen mit Ueberschuss der organischen Basis, keine Spur von Alkohol oder Aether austreiben lässt, woraus hervorgeht, dass der organische Körper darin nicht die Rolle einer Basis spielt, sondern mit der Säure auf eine solche Weise verbunden ist, dass er wie ein integrirender Theil derselben in die Zusammensetzung der Salze eingeht. Wird daher isäthionsaures Kali mit Kalihydrat behandelt, so scheidet sich der organische Körper nicht ab, sondern erst bei einer gewissen höheren Temperatur erscheinen Zersetzungsprodukte desselben. Liebig entdeckte dabei, dass diese Masse, nun in Wasser aufgelöst und mit Salzsäure versetzt, eine Menge schwefliger Säure entwickele; da dies mit dem schwefelsauren Aethyloxyd-Kali nicht eintrifft, aber vollkommen auf gleiche Weise mit unterschwefelsaurem Kali, so schloss Liebig, dass diese Säure Unterschwefelsäure enthalte und nannte sie *Aetherunterschwefelsäure.* Um sich unter diesen Umständen ihre Zusammensetzung begreiflich zu machen, hält er es für wahrscheinlich, dass ihre Zusammensetzung durch $(C^4 H^8 O) \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{S} + \dot{H}$ ausgedrückt werden könne. Diese Vorstellungsweise enthält alle die Atome, die erforderlich sind, um mit wasserfreiem zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd vollkommen isomerisch zu sein. Werden aber isaethionsaures Kali und isaethionsaurer Baryt einer Temperatur von + 350° ausgesetzt, so kann kein Wasser abgeschieden werden, was doch bei dieser Temperatur nothwendig hätte geschehen müssen, wenn die Säure dieses Wasser als solches enthal-

ten hätte. Liebig lässt diesen Umstand unerklärt. Da sich mehrere Umstände vereinigen, Liebig's Idee, dass diese Säure Unterschwefelsäure enthalte, in hohem Grade wahrscheinlich, um nicht zu sagen ganz erwiesen, zu machen, wie ich bereits bei der Holzschwefelsäure erwähnte, so möchte wohl die einfachste Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Säure darin bestehen, dass man sich 1 Atom Sauerstoff von der Schwefelsäure auf das Aethyloxyd übertragen denkt, wodurch von 2 Atomen Schwefelsäure 1 Atom Unterschwefelsäure entstände und das Aethyloxyd sich in Superoxyd verwandelte $= C^4 H^{10} O^2 + \dddot{\ddot{S}}$. Diese Ansicht erklärt, warum Alkalien keinen Alkohol oder Aether abscheiden, und warum aus den Salzen nicht Wasser abgeschieden wird bei einer Temperatur, die sonst aus Salzen chemisch gebundenes Wasser auszutreiben pflegt. Im Falle diese Zusammensetzung die richtige ist, würde die Säure *Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure* zu nennen sein. Sie besteht dann aus:

| | |
|---|---|
| Unterschwefelsäure . . | 61,368 |
| Aethylsuperoxyd . . . | 38,637 |

Atomgewicht und Sättigungscapacität sind gleich denen des zweifach-schwefelsauren Aethyloxyds, und die Säure sättigt dieselbe Quantität Basis, welche die Unterschwefelsäure für sich sättigen würde. Ihre Formel kann $^{4}_{10}\ddot{A}e\,\dddot{\ddot{S}}$ werden.

Liebig vermuthet, dass das von Magnus unter dem Namen äthionsaurer Baryt beschriebene Salz ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd-Baryt und isäthionsaurem Baryt sei, von denen das erstere, oder dessen Säure, beim Kochen zersetzt werde und das äthionsaure Salz oder die Isäthionsäure unzersetzt zurücklasse. Diese Vermuthung hat viel Wahrscheinlichkeit für sich; indessen kann sie ohne eine besondere Untersuchung nicht als richtig angenommen werden, da, nach der Angabe von Magnus, der äthionsaure Baryt nicht krystallisirbar und in Alkohol nicht löslich ist. Dagegen sind diese beiden Barytsalze krystallisirbar und in Alkohol löslich, wiewohl das isäthionsaure Salz etwas schwierig.

Es sind nur sehr wenige isäthionsaure Salze untersucht.

Man erhält sie entweder durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen, oder durch Sättigung der freien Säure mit Basen. Die bekannten sind alle krystallisirend, leicht löslich in Wasser und mehr oder weniger auch in Alkohol. Bei der trocknen Destillation werden die mit alkalischer Basis nicht eher zersetzt, als bis die Temperatur + 350° übersteigt, und entwickeln dann einen knoblauchartig riechenden Dampf, nebst etwas schwefliger Säure, und hinterlassen ein mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz. Ich habe bereits erwähnt, dass sie mit den entsprechenden Aethyloxyd-Doppelsalzen vollkommen isomerisch sind.

*Isaethionsaures Kali*, $\dot{K}\,{}_{10}^{4}\dot{\ddot{A}}c\,\dddot{S}$, krystallisirt aus der warm-gesättigten Lösung bei dem langsamen Erkalten in durchsichtigen rhombischen Prismen oder breiten Blättern, ist in der Luft unveränderlich, schmilzt bei ungefähr + 300° verliert an Gewicht und fängt erst bei + 350° an sich zu zersetzen.

*Isaethionsaures Ammoniak*, krystallisirt leicht in grossen, durchsichtigen, in der Luft unveränderlichen, schiefen rhombischen Prismen, ist sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich; wird nicht beim Abdampfen sauer, schmilzt bei + 120°, ohne Zersetzung oder Gewichts-Veränderung.

*Isaethionsaure Baryterde* schiesst aus einer syrupdicken Lösung in gelinder Wärme in durchsichtigen, ziemlich grossen, aber unregelmässigen Krystallen an. Bei rascher Abkühlung gesteht die Lösung zu einer Masse von sechsseitigen Blättern. In der Luft ist das Salz unveränderlich, und nach gutem Austrocknen verliert es beim Erhitzen bis zu 300° nichts an Gewicht; es schmilzt dabei zu einer durchsichtigen, wieder krystallinisch erstarrenden Masse. Bei noch höherer Temperatur fängt es an zersetzt zu werden, indem es sich wie gebrannter Alaun aufbläht. In Wasser ist es seht leicht löslich, aber schwer löslich in Alkohol, welcher dasselbe aus seiner concentrirten wässrigen Lösung pulverförmig fällt. Ist diese Lösung frei von äthionsaurem Baryt, so lässt sie sich beliebig lange kochen ohne Bildung von schwefelsaurem Baryt.

*Isaethionsaures Bleioxyd*, krystallisirt leicht in harten, sternförmig gruppirten Nadeln.

*Isaethionsaures Kupferoxyd*, krystallisirt aus einer syrupdicken Lösung in meergrünen, regulären Octaëdern, unveränderlich in der Luft und im leeren Raum über Schwefelsäure. Zwischen 120° und 130° verlieren sie 10 Proc. oder 2 Atome Wasser und werden dabei milchweiss und undurchsichtig.

*Isaethionsaures Silberoxyd*, ist leicht löslich und krystallisirt in breiten glänzenden Blättern.

*Schwerlösliches Barytsalz*, mit dem isaethionsauren Baryt gebildet. Das bei der Bereitung der Isaethionsäure nach Liebig's Methode erhaltene, durch Alkohol ausgefällte Barytsalz wird mit Alkohol gut ausgewaschen, in siedendem Wasser gelöst und krystallisirt. Aus der heissgesättigten Lösung schiesst es in, dem chlorsauren Kali ähnlichen, quadratischen Blättern an. Es braucht 40 Theile siedenden Wassers zur Auflösung, und ist auch in wasserhaltigem Alkohol unlöslich. Von Metallsalzen wird seine Lösung nicht gefällt. Beim Erhitzen bis zu 100° verliert es nichts an Gewicht; stärker erhitzt, färbt es sich vorübergehend gelb, gibt Wasser, schweflige Säure, Schwefel und schwefelsauren Baryt gemengt mit Kohle. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat gibt es nicht unterschwefligsaures Kali, enthält also keine Unterschwefelsäure. Liebig fand es zusammengesetzt aus:

| | | | Atome. |
|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | 18,514 | — | 2 |
| Baryt | 44,033 | — | 1 |
| Kohlenstoff | 3,517 | — | 1 |
| Wasserstoff | 1,722 | — | 6 |
| Sauerstoff | 32,212 | — | 7 |

Daraus lässt sich die Formel $\dot{B}a\ddot{S} + (CH^6O)\ddot{S}$ aufstellen. Der organische Körper scheint hier die Rolle einer Basis zu spielen; isolirt ist er nicht bekannt.

### Zersetzungsproducte vom zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd. Weinöle.

Wenn zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd in concentrirter Form, oder seine Doppelsalze in wasserfreiem Zustande, der Destillation unterworfen werden, so geht ein Liquidum

quidum über, welches bei der Behandlung mit Wasser einen ölartigen Körper absetzt, der zuerst von Hennel beobachtet und analysirt wurde, dessen wahre Zusammensetzung aber von Serullas bestimmt worden ist. Seine Resultate wurden später von Liebig bestätigt. Der erstere nannte diesen Körper Doppelsulfat von Aether und Kohlenwasserstoff, was Liebig in ätherschwefelsaures Aetherol umänderte.

*Schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol*, $\frac{4}{10}\dot{A}e\dddot{S} + (C^4H^8)\dddot{S}$. Aus dieser Formel ist zu ersehen, dass darin 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff (oder 1 Atom Wasser) fehlen, um neutrales schwefelsaures Aethyloxyd zu sein. Man erhält diese Verbindung auch bei der Bereitung der Aethionsäure nach Liebig's Methode. Es wird dabei vom Wasser abgeschieden, ist aber mit Aether gemischt, der in offnen Gefässen leicht abdunstet. Ferner erhält man es, wenn man 2½ Theil Schwefelsäure mit 1 Theil Alkohol von 0,833 vermischt und destillirt. Zuerst geht ein wenig Aether über, dann folgt ein gelbes, öliges Liquidum, vermischt mit einem farblosen flüssigeren, beide nach schwefliger Säure riechend. Das ölige Liquidum ist bald schwerer, bald leichter, je nachdem es mehr schweflige Säure oder mehr Aether enthält. Man wäscht es mit ein wenig Wasser, um es von dem anderen Liquidum und anhängender Säure zu befreien, und trocknet es im luftleeren Raum neben zwei Gefässen, wovon das eine concentrirte Schwefelsäure, das andere Kalihydrat enthält. Die Luft darf nicht zu rasch ausgepumpt werden, weil sonst leicht von dem Liquidum herausgeworfen wird. Serullas, dem man die genauste Beschreibung desselben verdankt, gibt an, dass es bei diesem Austrocknen eine smaragdgrüne Farbe annehme, dieselbe nachher an der Luft wieder verliere, sie aber wieder annehme, so wie man durch Wärme oder im leeren Raum die Luft wieder austreibe. Liebig konnte diese grüne Färbung nicht hervorbringen. — Soll das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol aus dem Kalk-Doppelsalz bereitet werden, so muss dieses zuvor über Schwefelsäure im leeren Raum vollständig von Wasser befreit sein. Nach Liebig soll man das Salz mit seinem gleichen Gewicht ungelöschten Kalks vermischen, um die sonst mit übergehende schweflige Säure zurückzu-

halten. Die neue Verbindung geht dann in die Vorlage über, gemengt mit Alkohol, von dem sie im leeren Raum über Schwefelsäure befreit wird. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist grün oder farblos, von öliger Consistenz, von durchdringendem, aromatischem Geruch und ähnlichem, erfrischenden Geschmack, an den von Pfeffermünze erinnernd. Spec. Gewicht = 1,133. Ihr Siedepunkt ist ziemlich hoch, aber noch nicht bestimmt; im wasserfreien Zustande lässt sie sich unverändert überdestilliren. In Wasser ist sie wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, woraus sie durch Verdunsten der letzteren wieder zu erhalten ist. Aus der Alkohol-Lösung wird sie grossentheils durch Wasser gefällt. Unter einer grösseren Schicht Wassers längere Zeit aufbewahrt oder eine Zeit lang mit Wasser gekocht, wird sie zersetzt, es löst sich zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd im Wasser auf, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich ein leichteres Liquidum an, welches ein von Schwefelsäure freies Weinöl ist. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur bleibt Kalium in der Schwefelsäure-Verbindung unverändert, und ohne auf die Säure zu wirken; beim Erhitzen aber tritt Zersetzung ein, unter Bildung von schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium, Kohlenwasserstoffgas und Kohle. Wird diese Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Alkali behandelt, so wird sie auf dieselbe Weise wie von siedendem Wasser zersetzt, indem sich in der Lösung schwefelsaures Aethyloxyd-Kali bildet und auf derselben schwefelsäurefreies Weinöl abscheidet. Nach den Analysen von Serullas und Liebig besteht das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol aus:

| | Atome. | Proc. |
|---|---|---|
| Schwefelsäure | 2 | 54,887 |
| Kohlenstoff | 8 | 33,485 |
| Wasserstoff | 18 | 6,150 |
| Sauerstoff | 1 | 5,176 |

Es besteht also aus 1 Atom neutralem schwefelsauren Aethyloxyd und 1 Atom einer Verbindung von 1 Atom Schwefelsäure mit einem Atom eines Körpers $C^4H^8$, der keinen Sauerstoff enthält, aber gegen die Säure offenbar die Rolle einer Basis spielt, da er von anderen stärkeren Basen ausgetrieben werden kann. Dieser Körper ist es, dem Liebig

den Namen **Aetherol** gegeben hat. Mehrere andere Chemiker nennen ihn Aetherin.

**Dumas** betrachtet die Zusammensetzung dieses Körpers anders; seine Ansicht wird durch die Formel $\dot{H} + 2(C^4H^8)\ddot{S}$ ausgedrückt. Sie enthält das einzige Factum, auf welches seine Idee, dass Kohlenwasserstoff das eigentlich Basische im Aether sei, gestützt werden kann. Gleichwohl ist dieses Factum in seiner Gesammtheit nichts weniger als günstig für seine Theorie, da die Alkalien das Aetherol abscheiden, und sich mit dem sauren schwefelsauren Aethyloxyd verbinden, was beweist, dass das Aetherol ein Körper von ganz anderen Eigenschaften als das Aethyloxyd ist. Man könnte zwar sagen, dass sich die schwefelsaure Verbindung in diesem Falle wie schwefelsaure Talkerde zu Ammoniak verhalte, welches letztere nur die Hälfte der Erde fällt, um mit der anderen Hälfte ein Doppelsalz hervorzubringen. Allein das Aethyloxyd lässt sich durch Salzbasen niemals als Aetherol, höchst selten als Aethyloxyd und gewöhnlich in Alkohol verwandelt abscheiden. In einer späteren Arbeit hat **Dumas** zu zeigen gesucht, dass die erwähnte Verbindung nur als ein mechanisches Gemenge von Aetherol mit einem neutralen schwefelsauren Aethyloxyd betrachtet werden müsse. Diese Vermuthung ist indessen ohne Grund, denn dann müsste der Schwefelsäuregehalt geringer sein, als bei der vermutheten, überdem bis jetzt unbekannten, neutralen Aethyloxyd-Verbindung; statt dessen enthält sie mehr.

**Liebig** stellt für die Bildung von schwefelsaurem Aethyloxyd-Aetherol, aus schwefelsaurem Aethyloxyd-Kalk mit überschüssigem Kalk, folgendes Schema auf:

| | |
|---|---|
| Von 3 At. schwefelsauren Aethyloxyd-Kalk | $= 6\ddot{S} + 12C + 30H + 3O$ |
| Gehen ab 2 At. Alkohol u. 4 At. Schwefelsäure | $= 4\ddot{S} + 4C + 12H + 2O$ |
| Bleibt 1 At. schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol | $= 2\ddot{S} + 8C + 18H + 1O$ |

*Aetherol und Aetherin.* Der nach dem Vorhergehenden durch Alkali oder warmes Wasser abgeschiedene Körper theilt sich bald in zwei, einen liquiden, der den Namen Aetherol behält, und einen starren, welchen **Liebig** Aethe-

rin genannt hat. Der letztere scheidet sich öfters in so grosser Menge ab, dass das Aetherol dadurch sogleich unklar ist. Man trennt sie auf die Weise, dass man sie mehrere Tage lang in einem offuen Gefässe einer starken Kälte aussetzt; wenn sich nichts mehr abscheidet, schüttet man das Gemenge auf ein nasses Filtrum, welches man durch Umgebung mit Eis auf 0° erhält, und wäscht alle freie Säure aus, worauf man das Papier trocknen lässt. Das Aetherol läuft dann hindurch und hinterlässt das Aetherin, welches durch Pressen zwischen Löschpapier vom anhängenden Aetherol befreit wird.

Das *Aetherol* ist schwach gelblich, etwas dickflüssig und sieht wie Baumöl aus. Es hat einen eigenthümlichen aromatischen, nicht ganz unangenehmen Geruch, der lange im Gefäss bleibt. Völlig wasserfrei leitet es die Elektricität nicht, aber durch einen geringen Wassergehalt wird es leitend. Es hat 0,921 spec. Gewicht und siedet bei + 280°. Bei — 25° ist es dick wie Terpenthin, und bei — 35° fest. Es ist in Alkohol uud in Aether löslich.

Das *Aetherin*, aus der Auflösung in Alkohol umkrystallisirt, bildet lange, harte, spröde und farblose Prismen, es knirscht zwischen den Zähnen, ist ohne Geschmack, und riecht erst beim Erwärmen, ähnlich dem Aetherol. Sein spec. Gew. ist 0,980. Es schmilzt bei + 110°, kommt bei + 260° in's Sieden und verflüchtigt sich unverändert. Es ist löslich in Alkohol, noch mehr in Aether.

Die von Hennel und Serullas angestellten Analysen zeigen, dass diese Körper doppelt so viele Atome Kohlenstoff als Wasserstoff enthalten und dass beide dieselbe procentische Zusammensetzung haben. Allein bei den Analysen entstanden Verluste, Serullas z. B. bekam 85,5 Kohlenstoff, 13,3 Wasserstoff uud 1,8 Verlust. Vielleicht könnte dieser einem Rückstand von unzersetztem schwefelsauren Aethyloxyd-Aetherol zugeschrieben werden. Das Aetherol ist wahrscheinlich $= C^4 H^8$, seine Zusammensetzung und Constitution kann von der Analyse des schwefelsauren Aethyloxyd-Aetherols abgeleitet werden; allein das Atomgewicht des Aetherins lässt sich nicht beurtheilen, es gehört zu einer der vielen kristallisirenden Verbindungen von $CH^2$, deren Atomgewichte

nicht zu ermitteln sind, weil sie sich nicht mit anderen Körpern in bestimmten Verhältnissen vereinigen.

*Weinöl*, Oleum vini, wurde von den älteren Chemikern ein ölartiger Körper genannt, der erhalten wird, wenn man den nach der früheren Methode bereiteten Aether über Kalkmilch umdestillirt. Auch erhält man es bei der Bereitung des ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure, wenn man das Gas durch ein künstlich stark abgekühltes Glasgefäss leitet, worin sich dann eine Auflösung von Weinöl in Aether condensirt. Bei der Aetherbereitung entsteht es erst zu Ende und geht mit dem Aether und in ihm aufgelöst über. Es scheint ein Gemische von Weinöl, dessen Geruch es hat, mit einem an Wasserstoff ärmeren Körper, als dieses ist, zu sein. Sein spec. Gewicht ist 0,914 bei + 10°,5. Es lässt sich unverändert überdestilliren. Von Wasser wird es nicht gelöst, etwas von Alkohol und leicht von Aether. Mit Kalihydrat behandelt wird es farblos. Von Schwefelsäure wird es unter Schwärzung derselben aufgelöst, von Wasser daraus wieder farblos gefällt, ob im Uebrigen unverändert, ist unbekannt. Mit concentrirter Salpetersäure entzündet es sich und hinterlässt einen nach Moschus riechenden Rückstand. Von Chlor wird es in eine hellgelbe, harzartige Masse verwandelt. An der Luft soll es, nach Ehrhardt, zähe werden wie Terpenthin und leichter löslich in Alkohol. Es ist von Dumas und Boullay, so wie von Liebig mit folgenden Resultaten analysirt worden:

| | D. u. B. | L. | At. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 88,52 | 87,72 | 2 | 89,09 |
| Wasserstoff | 11,42 | 11,60 | 3 | 10,91 |

Da es allem Anschein nach eine gemengte Flüssigkeit ist, so lässt sich aus dieser Analyse weiter nichts schliessen, als dass es mit Aetherol nicht identisch ist. Vielleicht entsteht es aus $C^4 H^8$, wenn 2 Atome Wasserstoff darin 1 At. Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduciren, wo dann $C^4 H^6$ bleiben würde, was mit dem Radical der Essigsäure gleiche Zusammensetzung hat.

---

*Aetherphosphorsäure*, $\dot{A}e + \dot{H}^2 \dddot{\bar{P}}$, ist von Lassaigne entdeckt, ihre Eigenschaften und Zusammensetzung aber sind von Pelouze erforscht und später von Liebig bestä-

tigt worden, welcher letztere in Pelouze's Ansicht die Berichtigung machte, dass es nicht Alkohol, sondern Aether war, welcher darin mit der Phosphorsäure verbunden ist.

Dieser saure Körper wird, nach Pelouze, auf folgende Weise bereitet: 100 Gr. Alkohol von 95 Procent und 100 Th. Phosphorsäure, so concentrirt, dass sie einen dicken Syrup bildet, werden mit einander vermischt, bis zu + 80° erhitzt, einige Minuten lang in dieser Temperatur erhalten, und dann 24 Stunden stehen gelassen. Alsdann wird das Gemische mit dem 7 bis 8fachen Volumen Wassers verdünnt, mit geschlämmtem kohlensauren Baryt gesättigt, zur Abscheidung des Alkohols gekocht, bis zu + 70° abgekühlt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein farbenloses Salz, welches aetherphosphorsaure Baryterde ist. Dasselbe wird in Wasser aufgelöst, und durch Schwefelsäure zersetzt. 100 Th. des krystallisirten Salzes erfordern, um gerade auf zersetzt zu werden, 25⅓ Theil concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt ist, wird die Säure abgedampft, zuerst auf einer Sandkapelle, nachher im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Man erhält sie nicht concentrirter, als bis zur Consistenz eines dicken Oels; sie concentrirt sich dann nicht weiter, zersetzt sich aber auch nicht wie die Aetherschwefelsäure. Auch kann sie erhalten werden, wenn das Bleioxydsalz, ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. — Im concentrirten Zustand ist die Aetherphosphorsäure scharf sauer und nach allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre verdünnte Lösung in Wasser lässt sich kochen; die concentrirte wird zersetzt, indem sich zuerst ein Gemische von Alkohol und Aether und darauf Kohlenwasserstoffgas und Weinöl entwickeln und die Säure von Kohle geschwärzt wird. Aus einer so concentrirten Lösung, dass sie zersetzt zu werden anfängt, erhält man zuweilen kleine, glänzende Krystalle, welche die Verbindung in fester Form zu sein scheinen. Eine Verschiedenheit dieser Säure nach den ungleichen isomerischen Modificationen der zu ihrer Bereitung angewandten Phosphorsäure, konnte nicht entdeckt werden. Sie fällt stets das Eiweiss. Die Aetherphosphorsäure bildet sich fast gleich leicht und in gleicher Menge in der Kälte wie im Kochen, und von 4 Theilen Phosphor-

säure wurde nur 1 Theil in Aetherphosphorsäure verwandelt erhalten. Dies beruht jedoch wahrscheinlich darauf, dass Pelouze eine zu wasserhaltige Säure und keinen wasserfreien Alkohol anwandte. Wenn das specif. Gewicht der Phosphorsäure 1,2 ist, so kann keine Aetherphosphorsäure hervorgebracht werden.

Die Aetherphosphorsäure ist in ihren Eigenschaften nicht analog dem zweifach-schwefelsauren Aethyloxyd, sie enthält das Aethyloxyd nicht als Basis, und dasselbe kann nicht durch lange fortgesetztes Kochen abgeschieden werden, selbst nicht bei gleichzeitiger Anwendung von überschüssigem Kalihydrat, sondern es folgt der Säure in alle ihre Verbindungen, ohne dabei ihre Sättigungscapacität zu ändern. Sie bildet also ihre neutralen Salze mit 2 At. Basis, wie wenn sie kein Aethyloxyd enthielte. Dadurch hat diese Säure eine weit grössere Beständigkeit, als das zweifach-schwefelsaure Aethyloxyd, ungefähr so wie die Isäthionsäure, womit sie jedoch nicht vergleichbar ist, weil wenn diese Aethyloxyd enthält, die Sättigungscapacität der Schwefelsäure doch dadurch auf die Hälfte reducirt ist.

Von Pelouze ist das Barytsalz durch Verbrennung analysirt und für die Säure in demselben folgende Zusammensetzung gefunden worden:

| | At. | | | Proc. |
|---|---|---|---|---|
| Phosphorsäure | 1 | | | 65,589 |
| Aether | 1 | Kohlenstoff | 4 | 22,473 |
| | | Wasserstoff | 10 | 4,587 |
| | | Sauerstoff | 1 | 7,581 |

Nach der alten Art, als eine wasserfreie Säure betrachtet, ist ihr Atomgewicht 1360,456.

Die ätherphosphorsauren Salze bereitet man am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit den Sulfaten anderer Basen, oder, wo dies nicht möglich ist, durch Sättigung der freien Säure mit einer kohlensauren Basis. Es sind noch keine Versuche darüber angestellt, ob sie saure und basische Salze bildet, wiewohl deren Existenz sehr wahrscheinlich ist. Beim Erhitzen für sich geben die ätherphosphorsauren Salze kein Aethyloxyd, bis zu der Temperatur, wobei das Aethyloxyd zersetzt wird und Producte der trocknen Destillation gibt. Wird aber das Salz vorher mit Kalihydrat gemengt, so bekommt man

bei einer gewissen Temperatur theils Aethyloxyd, theils Alkohol, und es bleibt ein basisches phosphorsaures Salz zurück. Dies zeigt, dass in dieser Säure das Aethyloxyd keine solche Veränderung erlitten hat, wie es in der Isäthionsäure der Fall zu sein scheint.

*Aetherphosphorsaures Kali*, $\dot{A}e + \dot{K}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, ist ein in Wasser so leicht lösliches Salz, dass es nur schwer in Krystallen zu erhalten ist. Beim gelinden Erwärmen schmilzt es in seinem Krystallwasser.

*Aetherphosphorsaures Natron*, $\dot{A}e + \dot{N}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, verhält sich eben so.

*Aetherphosphorsaure Baryterde*, $\dot{A}e + \dot{B}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, krystallisirt in farblosen, 6seitigen Tafeln, ist geruchlos und schmeckt wie die Barytsalze. Seine Löslichkeit im Wasser ist am grössten bei + 40°, wo 100 Theile Wasser 9,36 Theile Salz aufnehmen. Seine ungleiche Löslickeit bei ungleichen Temperaturen ist folgende, wobei 100 Th. Wasser angenommen sind.

| Tem. | 0° | 5° | 20° | 40° | 50° | 55° | 60° | 80° | 100° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Salz | 3,40 | 3,30 | 6,72 | 9,36 | 7,96 | 8,87 | 8,08 | 4,49 | 2,80 |

Daraus folgt, dass wenn eine bei + 40° gesättigte Lösung zum Sieden erhitzt wird, der grösste Theil des Salzes niederfällt, und dieses enthält dann dieselbe Menge Krystallwasser wie das bei gewöhnlichen Temperaturen krystallisirte Salz. Diese Quantität ist 30,575 Proc. In der Luft verwittert das Salz und bekommt ein perlmutterartiges Ansehen, jedoch geht nicht der ganze Wassergehalt ohne Hülfe von Wärme fort. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Es verträgt fast Glühhitze, ehe es zerstört wird, wodurch seine Zusammensetzung mit grosser Sicherheit zu bestimmen war.

*Aetherphosphorsaure Strontianerde*, $\dot{A}e + \dot{S}r^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, krystallisirt schwer, ist in lauem Wasser löslicher als in siedendheissem.

*Aetherphosphorsaure Kalkerde*, $\dot{A}e + \dot{C}a^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, ist so schwer löslich, dass sie sich niederschlägt, und zwar in sehr glänzenden Schuppen. Es enthält Krystallwasser.

*Aetherphosphorsaures Bleioxyd*, $\dot{A}e + \dot{P}b^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, ist das unlöslichste von allen diesen Salzen. Es enthält kein Wasser.

*Aetherphosphorsaures Silberoxyd*, $\dot{A}e + \dot{A}g^2 \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}$, gleicht

im Ansehen und in der Schwerlöslichkeit dem Kalksalz, und enthält Krystallwasser.

*Neutrales phosphorsaures Aethyloxyd* ist bis jetzt noch nicht anders als in Verbindung mit anderen phosphorsauren Salzen dargestellt worden.

*Aetherarseniksäure*, ist von Fr. D'Arcet entdeckt worden, der indessen von seiner Untersuchung nur einige Zahlenresultate nackt hingestellt hat. Es ist vorauszusehen, dass die Arseniksäure in dieser Verbindung, wie in allen anderen, die Phosphorsäure nachahme, indessen hat D'Arcet ein Barytsalz analysirt von folgender Zusammensetzung:

| | Atome. | Proc. |
|---|---|---|
| Barium | 1 | 27,20 |
| Arsenik | 2 | 15,31 |
| Kohlenstoff | 8 | 19,21 |
| Wasserstoff | 20 | 3,33 |
| Sauerstoff | 8 | 34,95 |

Dies gibt die Formel $\dot{Ba} + 2\dot{Ae} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$, oder eine Verbindung von 1 Atom Baryterde mit 1 Atom neutralem arseniksaurem Aethyloxyd. Da D'Arcet kein unmittelbares Resultat aus seinen analytischen Versuchen, sondern nur eine Berechnung derselben gegeben, und sowohl die Arseniksäure als die Baryterde in ihre Bestandtheile getheilt hat, so lässt sich voraussehen, dass das angegebene Resultat in einem Fehler bei Aufstellung der Rechnung seinen Grund hat, wobei die Quantität des Aethyloxyds verdoppelt worden ist.

*Salpetrigsaures Aethyloxyd*, $\dot{Ae}\,\overset{\cdots}{\overline{N}}$, Salpeteräther. Die Art, wie dieser Aether aus Alkohol und Salpetersäure hervorgebracht wird, setzt gewöhnlich die Verwandtschaften der einfachen Bestandtheile in eine solche Wirksamkeit, dass sich Kohlensäure und Wasser bilden, bis die Säure zu salpetriger Säure reducirt ist, welche sich dann mit dem, durch die katalytische Kraft der Säure sich bildenden Aether vereinigt. Aus diesem Grunde konnte noch keine Verbindung von Aethyloxyd mit Salpetersäure hervorgebracht werden, wiewohl es denkbar ist, dass eine solche Verbindung wirklich bestehen könne. Vielleicht gelingt es einmal, sie durch doppelte Zersetzung hervorzubringen.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist 1681 von Kunckel entdeckt worden, aber nachher wieder in Vergessenheit ge-

rathen, bis es im Jahr 1740 von **Navier** und **Sebastiani** von Neuem untersucht und beschrieben wurde. Die gegenseitige Wirkung zwischen Salpetersäure und Alkohol ist im Allgemeinen sehr heftig und kann leicht bis zu Explosion und Entzündung gehen. Es ist deshalb ganz schwierig, durch Destillation eines Gemisches von beiden, Salpeteräther zu erhalten, ohne dass sich bei einer erhöhten Temperatur ausser dem Aether, nicht zugleich noch andere Producte in Menge bildeten. Man hat für die Bereitung dieser Aetherart sehr viele Methoden angegeben, die sich indessen hauptsächlich auf vier reduciren, nämlich *a)* nach **Gay-Lussac**, unmittelbar aus salpetriger Säure und Alkohol, bei deren Vermischung sich der Aether sogleich bildet und abscheidet; *b)* die Destillation von verdünnter Salpetersäure mit Alkohol, *c)* die Destillation von Schwefelsäure mit Alkohol und geschmolzenem Salpeter, und *d)* die Bildung des Aethers in der Kälte ohne Destillation.

1) **Thénard** schreibt vor, gleiche Theile Alkohol von 0,845, und Salpetersäure von 1,284 in einer geräumigen tubulirten Retorte kalt zu vermischen, und diese an einen aus fünf Flaschen bestehenden Woulfschen Apparat, der durch Eis oder Schnee kalt zu erhalten ist, zu lutiren. Die erste Flasche ist leer, die andern sind zur Hälfte mit einer gesättigten Kochsalzauflösung gefüllt. Die Retorte wird nun mit wenigen Kohlen erwärmt, die man sogleich entfernt, sobald sich in der Masse Gasentwicklung zu zeigen anfängt. Sie erhitzt sich dann von selbst, so dass mitunter die Retorte von Zeit zu Zeit mit einem nassen Schwamm abgekühlt werden muss. Die Operation geht rasch vor sich, und ist beendigt, sobald das Kochen in der Retorte von selbst aufhört. In den Flaschen findet man nun den Aether angesammelt, den meisten in der ersten, und abnehmende Mengen in den folgenden. Die sämmtlichen Aetherportionen werden gesammelt und auf die unten anzuführende Weise gereinigt.

2) **Bucholz** schreibt vor, 16 Theile Alkohol von 0,83 mit 5 Theilen Schwefelsäure von 1,85 und 8 Theilen geschmolzenem und grob zerstossenem Salpeter zu vermischen, davon 12 Theile abzudestilliren und das Destillat dann zu rectificiren.

3) Black's Methode ist, nach meiner Meinung, die leichteste und giebt die grösste Ausbeute. Ich will sie so beschreiben, wie ich sie ausgeführt habe. In eine cylindrische Flasche giesst man 9 Th. Alkohol von 0,83; vermittelst eines langen, bis auf den Boden der Flasche reichenden Trichters mit sehr feiner Oeffnung, lässt man unter den Alkohol 4 Th. destillirtes Wasser fliessen, mit der Vorsicht, dass sie sich nicht vermischen, und giesst hierauf, mit derselben Vorsicht, unter das Wasser 8 Th. concentrirte und rauchende Salpetersäure, so dass die Flasche nun 3 Schichten enthält, von welchen die unterste Säure, die mittlere Wasser, und die oberste Alkohol ist. Die Flasche muss damit bis zu $^4/_5$ angefüllt, und muss wenigstens 3 mal so hoch als weit sein, wenn nicht die Wasserschicht zu dünn werden soll. Die Flasche wird an einen temperirten Ort gestellt, dessen Wärme nicht $+ 15°$ übersteigt, und so, dass sie nicht von der Stelle genommen zu werden braucht, nachdem einmal die Flüssigkeit eingefüllt ist. Die Oeffnung der Flasche wird durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine gebogene feine Glasröhre geht, welche auf den Boden einer schmalen, zur Hälfte mit Alkohol gefüllten Flasche reicht. Säure und Alkohol begegnen sich allmälich im Wasser, welches sich anfangs gelinde trübt, blau, dann grün und zuletzt klar und farblos wird. Es stellt sich eine schwache Gasentwickelung ein, die von einem eigenen, klingenden Laut begleitet ist. Anfangs entwickelt sich Kohlensäuregas, darauf kommt Stickoxydgas, dessen Menge zunimmt, während ersteres beständig abnimmt, ohne aber ganz aufzuhören. Die Flüssigkeiten vermischen sich nach und nach, so dass die Wasserschicht immer tiefer herunter kommt, und zuletzt bleiben nur zwei Schichten übrig, von welchen die eine obere gelb ist und aus Salpeteräther besteht, und die untere farblos und sauer ist. Zu Ende der Aetherbildung entwickelt sich, ausser den schon genannten Gasen, auch eine kleine Menge Stickoxydulgas. Die Menge dieser Gase ist nicht gross, sie entweichen aber mit Aether gesättigt, weshalb sie durch den Alkohol geleitet werden, der den Aether aufnimmt und nachher zu einer neuen Aetherbereitung angewendet werden kann. Nach 48, höchstens 60 Stunden, ist der Aether fertig; man öffnet die Flasche und hebt den Aether von der sauren Flüssigkeit ab.

Bei dieser Operation erleiden der Alkohol und die Säure nur wenig andere Veränderung, als zur Aetherbildung erforderlich ist, während dagegen bei der Destillation durch Wärme, die Salpetersäure zugleich einen zerstörenden Einfluss ausübt, wodurch die Ausbeute an Aether viel geringer ausfällt.

Nach Black soll man die Operation in einer starken, wohl zu verkorkenden Flasche vornehmen, in deren Kork, nach beendigter Operation, ein feines Loch, zum Entweichen der Gase, gebohrt werden sollte; hierdurch wird aber nichts gewonnen, denn der Aether verdunstet nun auf einmal mit den ausströmenden Gasen, und ist ausserdem nachher eine mit Gas gesättigte Flüssigkeit.

Der Salpeteräther ist gewöhnlich sauer und etwas alkoholhaltig, und muss daher rectificirt werden. Dies geschieht am besten durch Schütteln mit einem gleichen Volum Wassers, wozu man etwas mehr kaustisches Kali, als zur Sättigung der freien Säure nöthig ist, gesetzt hat. Man nimmt dann den Aether ab und destillirt ihn über eine kleine Menge eines Gemenges von Chlorcalcium mit gebrannter Talkerde.

Der gereinigte Salpeteräther hat eine blassgelbe Farbe, riecht ätherartig und zugleich nach reifen Reinette-Aepfeln, schmeckt süsslich, brennend und etwas nach Aepfeln. Sein specifisches Gewicht ist, nach Dumas und Boullay, bei $+ 4° = 0,886$. Bei $0^m,76$ Barometerhöhe kocht er, nach Thénard, bei $+ 21°$. Er ist leicht entzündlich und brennt mit klarer, weisser Flamme. Durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, giebt er, ausser den Producten von gewöhnlichem Aether, auch Stickstoffoxydgas und Stickgas, nebst Cyanammonium.

Der Salpeteräther zersetzt sich allmälich von selbst, wobei er Stickstoffoxydgas entwickelt und sauer wird; dies geht sehr schnell vor sich, wenn er über Wasser, und vorzüglich wenn er mit einer alkalischen Flüssigkeit stehen gelassen wird. In letzterem Falle findet man ihn oft schon nach weniger als einer Woche zerstört. Hierbei nimmt die Flüssigkeit oder die Base Zuckersäure und salpetrige Säure auf. Am besten lässt er sich in einer damit angefüllten Flasche aufbewahren, wenn er von allem Wasser befreit ist. Man giebt an, dass dieser Aether sich lange aufbewahren lasse, wenn man ihn mit Mangansuperoxyd vermischt, damit

einige Wochen lang in Berührung lässt, und dann über reine Magnesia destillirt. Dies gründet sich auf die Vermuthung, dass das Stickstoffoxyd, indem es sich auf Kosten der Luft oxydire, die Ursache der freien Säure im Aether sei, das man nun durch Braunstein in Säure verwandeln will, die nachher durch die Talkerde weggenommen wird. Wenn sich aber auch die Angabe, dass auf diese Weise das Sauerwerden des Aethers verhindert werde, bestätigen sollte, so ist es doch nicht blos salpetrige Säure, welche die freie Säure im Aether ausmacht, sondern es ist hauptsächlich eine vegetabilische Säure, bei deren Bildung sich Stickstoffoxydgas entwickelt, das sich nachher durch die Luft höher oxydirt. Diese Säure hielt ich, als ich vor 40 Jahren Versuche hierüber anstellte, für Aepfelsäure, gemäss der Ansicht, die man damals von der aus Zucker mit Salpetersäure gebildeten Säure hatte, die wir aber jetzt für eine eigenthümliche Säure die Zuckersäure, zu halten Ursache haben. (Vergl. p. 25.) Der Salpeteräther hat eine so grosse Neigung, diese Säure zu bilden, dass wenn man ihn in kleinen Antheilen mit schwefelsaurem Eisenoxydul vermischt, die Auflösung von freiwerdendem Stickstoffoxydgas schwarz wird; und lässt man diese Auflösung, nachdem ihr durch Schütteln eine gewisse Portion Aether beigemischt worden ist, 12 Stunden lang stehen, so findet man auf dem Boden einen starken Absatz von basisch zuckersaurem Eisenoxyd. Lässt man den Aether mit Kalkmilch in einem Gefäss mit Gasentwickelungsröhre zusammenstehen, so verschwindet der Aether allmälig, es entwickelt sich Stickstoffoxydgas, das ungelöste Kalkhydrat färbt sich gelb, und die Flüssigkeit enthält nun zuckersauren und salpetersauren Kalk, ohne Spur von essigsaurem Kalk.

Der Salpeteräther löst sich in geringer Menge (1/48) in Wasser, welche Auflösung in wenigen Tagen sauer wird, Salpetersäure und Zuckersäure enthält, aber eine gelbe Farbe behält, wenn auch aller Aether zerstört ist. Der Salpeteräther löst Schwefel und Phosphor in geringer Menge auf, und verhält sich im Uebrigen wie Aether im Allgemeinen.

Mit Alkohol lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen. Ein solches Gemische wird in der Medicin, unter dem Namen *Spiritus nitrico-aethereus*, oder sonst *Spiritus*

*nitri dulcis*, angewendet. Nach der Vorschrift der schwedischen Pharmacopöe wird er so bereitet, dass man 4 Th. Alkohol von 0,833 in einer geräumigen Retorte mit 1 Th. rauchender Salpetersäure vermischt, und davon im Wasserbade 3 Th. abdestillirt. Das Destillat wird, zur Entfernung der freien Säure, über gebrannte Magnesia oder besser über neutrales weinsaures Kali (welches durch die freie Säure in Weinstein verwandelt wird) destillirt, und das Destillat in damit angefüllten und verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Sein spec. Gewicht ist 0,850. Beim Aufbewahren zersetzt es sich weniger, als der reine Aether.

Duflos schreibt vor, 2 Th. fein geriebenen Salpeter, 2 Th. Schwefelsäure, mit Wasser bis zu 1,63 spec. Gewicht verdünnt, und 10 Th. Alkohol von 95 Proc. Alkoholgehalt zusammen zu destilliren. Man hat eine stark abgekühlte tubulirte Vorlage anzuwenden, aus der man das Gas in Wasser ableitet, und setzt die Destillation bis fast zur Trockne fort. Das Destillat wird durch Schütteln mit ein wenig trocknem Kalkhydrat von freier Säure befreit, und nachdem man es klar abgegossen hat, zur Befreiung von Wasser über 2 bis 3 Th. gut getrockneter salpetersaurer Kalkerde destillirt. Bei dem Umdestilliren nimmt man den zuerst übergehenden Theil, der sauer ist, weg; er beträgt ungefähr $^1/_{20}$ vom Volumen des angewandten Alkohols. Was dann kommt hat ungefähr 0,81 spec. Gewicht. Es wird in eine wohl getrocknete Flasche gegossen und wohl verschlossen und geschützt vor Feuchtigkeit aufbewahrt. Es wird in diesem Zustande nicht sauer; sobald aber Feuchtigkeit hinzukommt, fängt es sogleich an sauer zu werden. Es verdunstet von getrocknetem Lackmuspapier, ohne dasselbe zu röthen; auf feuchtem Papier hinterlässt es einen rothen Flecken.

Die Zusammensetzung des Salpeteräthers ist von Thénard zwei verschiedene Male und mit etwas abweichenden Resultaten untersucht worden. Aber die genauesten analytischen Versuche darüber haben Dumas und Boullay angestellt. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhielten sie Kohlensäure- und Stickgas in dem Verhältniss = 4 : 1. Die Resultate ihrer Analyse waren im Ganzen:

| | Gefunden. | Berechnet. | Atome. |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 41,46 | 42,32 | 4 |
| Wasserstoff | 6,85 | 6,60 | 10 |
| Kohlenstoff | 32,69 | 32,35 | 4 |
| Stickstoff | 19,00 | 18,73 | 2 |

Diese Zahlen entsprechen einem Atom salpetriger Säure und einem Atom Aethyloxyd, $= \text{N}O^3 + OC^4H^{10}$; ein Atom Salpeteräther wiegt 945,12, und enthält 50,47 salpetrige Säure und 49,53 Aethyloxyd.

Diese Zusammensetzung wird noch ferner durch das specifische Gewicht dieses Aethergases bestätigt, welches bei $0^m,76 = 2,627$ war, was mit einem Volum Aether und einem Volum salpetriger Säure, zu 2 Vol. Salpeteräther und ohne Condensation vereinigt, übereinkommt.

Die Theorie der Salpeteräther-Bildung bei den gewöhnlichen Operationen ist also, dass ein Theil des Alkohols zur Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure verwendet wird, wobei sich Kohlensäuregas entwickelt. Diese Einwirkung erstreckt sich gleichwohl nachher noch weiter, auch wenn keine Wärme angewendet wird, so dass eine Portion Säure zu Stickoxydgas und zuletzt zu Stickoxydulgas reducirt wird. Die ausser dem Aether sich bildenden Producte sind Essigsäure, Zuckersäure und eine Spur von Oxalsäure, die in der sauren Flüssigkeit enthalten sind, auf der sich der Aether abgesetzt hat oder wovon er abdestillirt ist. Wird diese in der Kälte erhaltene Flüssigkeit nach Abscheidung des Aethers erhitzt, so gibt sie noch mehr Kohlensäure und Stickoxydgas, indem nämlich ein Rückstand von Alkohol darin zersetzt wird, wobei sich die Menge der Essigsäure und Zuckersäure, nicht merklich aber die der Oxalsäure, vermehrt. Man hat vermuthet, der Salpeteräther sei immer durch Essigäther verunreinigt, weil bei der Aetherbildung immer zugleich Essigsäure erzeugt wird; dies ist jedoch wenigstens nicht mit dem, nach der Methode von Black erhaltenen, Salpeteräther der Fall, denn wenn man ihn durch Behandlung mit Wasser und Kalkhydrat zersetzt, so bekommt man, wie ich schon anführte, keine Spur von essigsaurem Kalk.

Verbindungen der Säuren des Kohlenstoffs mit Aethyloxyd.

Sowohl die Kohlensäure als die Oxalsäure bilden mit dem Aethyloxyd neutrale und saure Verbindungen. Nach der bisher befolgten Ordnung müssten zuerst die der Kohlensäure abgehandelt werden, inzwischen erleichtert es hier die Darstellung, zuerst die der Oxalsäure anzuführen.

*Oxalsaures Aethyloxyd*, $\dot{A}e\,\dot{\bar{C}}$, Oxaläther. Diese Aetherart ist von Thénard entdeckt worden, war aber schon von Bergman, bei der Destillation einer Auflösung von Oxalsäure in Alkohol, beobachtet worden. Thénard bereitet ihn auf folgende Art: 18 Th. Alkohol, 15 Th. Oxalsäure und 5 Th. concentrirte Schwefelsäure werden mit einander vermischt und destillirt, bis dass ein wenig Aether in die Vorlage übergegangen ist; man lässt dann die Flüssigkeit in der Retorte erkalten und vermischt sie mit Wasser, so lange als noch etwas gefällt wird. Der abgeschiedene Oxaläther wird zuerst mit schwacher Kalilauge, und darauf mit kaltem Wasser gewaschen.

Dumas und Boullay destilliren 1 Th. Alkohol mit 1 Th. Kleesalz und 2 Th. Schwefelsäure. Zuerst geht Alkohol über, darauf gewöhnlicher Aether, und dann kommt eine ölartige Flüssigkeit, die in der Vorlage zu Boden sinkt; man kann die Destillation fortsetzen, bis aller Alkohol übergegangen ist; das zuletzt Uebergehende enthält den meisten Oxaläther. Man giesst den Alkohol ab, giesst ihn in die Retorte zurück und destillirt von Neuem, wodurch noch mehr Aether erhalten wird, und man kann selbst noch einmal frischen Alkohol zusetzen und bei der dritten Destillation noch Oxaläther bekommen. Man schüttelt die erhaltenen Portionen von Oxaläther, der freie Säure und Alkohol enthält, schnell mit Wasser, das man sogleich wieder abgiesst, und kocht den Aether mit feingeriebener Bleiglätte in einem kurzhalsigen Glaskolben, bis dass ein eingesenktes Thermometer bis zu $+183^\circ$ bis $184^\circ$, dem Kochpunkt des Oxaläthers, steigt. Wasser und Alkohol sind dann verflüchtigt und alle freie Oxalsäure vom Bleioxyd aufgenommen; der Aether wird abgegossen und destillirt *).

*) Der so gereinigte Oxaläther soll, nach Serullas, dessen ungeachtet noch schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol enthalten.

Nach

Nach **Bauhof** digerirt man 1 Th. Oxalsäure mit 8 Th. wasserfreiem Alkohol, destillirt dann und giesst das Destillat so oft wieder auf die Säure zurück, bis dass diese, nach dem Abdestilliren des Alkohols bis zu einem gewissen Grade, nicht mehr krystallisirt, wozu 6 und noch mehrere Umdestillirungen nöthig sind. In der Retorte bleibt dann eine ölartige Flüssigkeit, die nach gewechselter Vorlage überdestillirt und durch Schütteln mit etwas Kalk von freier Säure befreit wird. Diese letztere Methode ist mehr als ein Beweis zu betrachten, dass die Oxalsäure ohne Mitwirkung von Schwefelsäure Aether bilden kann, als dass sie eine gute Bereitungsart wäre.

Der reine Oxaläther ist farblos, von ölartiger Consistenz, kocht zwischen $+ 183^0$ und $184^0$ bei $0^m,76$ Druck, riecht aromatisch, aber zugleich knoblauch- oder phosphorartig; sein spec. Gewicht ist bei $+ 7^0,5 = 1,0929$, so dass er also in Wasser untersinkt, wovon er in geringer Menge aufgelöst wird. In Alkohol ist er in allen Verhältnissen auflöslich, und wird daraus durch Wasser gefällt. Mit Wasser darf er nicht lange in Berührung gelassen werden, weil er sich damit zersetzt und krystallisirte Oxalsäure absetzt. Eben so zersetzend wirken die Alkalien und Kalkwasser, unter Bildung von Alkohol.

Nach **Dumas** und **Boullay** besteht der Oxaläther aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Sauerstoff | 43,77 | 4 | 43,43 |
| Wasserstoff | 6,62 | 10 | 6,77 |
| Kohlenstoff | 49,61 | 6 | 49,80 |

Diese Atomzahlen entsprechen einem Atom Oxalsäure und einem Atom Aether $= C^2 O^3 + C^4 H^{10} O$. Sein Atom wiegt 921,02, und in 100 Th. besteht er aus 49,17 Th. Oxalsäure und 50,83 Th. Aether. **Dumas** und **Boullay** fanden, dass das oxalsaure Aethyloxyd in Gasform 5,087 spec. Gewicht hat. Es besteht in Gasform aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Aethyloxydgas | = | 2,5809 |
| 1 Volum Oxalsäuregas *) | = | 2,4967 |
| Condensirt zu 1 Vol. oxals. Aethyloxyd | = | 5,0776 |

*) Wiewohl die Oxalsäure nicht in Gasform bekannt ist, und ihr Gewicht nicht durch Versuche bestimmt werden konnte, so lässt es sich

Wir sahen beim salpetrigsauren Aethyloxyd, dass sich 1 Vol. Aethyloxyd mit 1 Vol. salpetriger Säure, ohne Condensation, d. h. zu 2 Vol. salpetrigsaurem Aethyloxyd verbunden hatte. Dies ist, wie wir bei den folgenden Aetherarten sehen werden, das Verhalten noch mehrerer anderer. Hier aber haben sich die Volumen des Aethyloxyds und der Säure von 2 zu 1 condensirt; doch auch hiervon werden wir noch mehrere Beispiele kennen lernen. Eine in der Zusammensetzung der Säuren begründete Ursache, warum bisweilen eine Condensation statt findet, bisweilen nicht, ist noch nicht bekannt.

Dumas und Boullay bedienten sich gerade des Oxaläthers, um die Natur dieser Aetherarten überhaupt zu bestimmen und um zu zeigen, dass ein von aussen hinzukommender Wassergehalt die Ursache der Alkohol-Bildung ist, welche durch Zersetzung eines solchen Aethers vermittelst eines Alkali's statt findet. Sie fanden, dass 100 Th. Oxaläther, durch Alkali zersetzt, 48,98 Th. Oxalsäure und 62,18 Th. Alkohol, oder zusammen 111,16 Th. geben. Berechnet man, wie viel die Quantität Wassers wiegen müsste, die den Aether in Alkohol verwandelt, so würde man dafür 112,24 finden. — Da der Versuch nicht, ohne Verlust zu erleiden, anzustellen ist, so kann man keine nähere Uebereinstimmung mit der Theorie erwarten.

*Zweifach-oxalsaures Aethyloxyd*, $\dot{A}e\,\ddot{C} + \dot{H}\,\ddot{C}$, Weinoxalsäure, von Mitscherlich entdeckt. Diese Verbindung entsteht, wenn neutrales oxalsaures Aethyloxyd mit einer unorganischen Basis behandelt wird, deren erste Wirkung darin besteht, dass sie die Hälfte des Aethyloxyds austreibt und mit dem übrigen ein oxalsaures Doppelsalz bildet. Erstreckt sich die Einwirkung der Basis noch weiter, so kann, wie

---

doch durch diesen Wägungsversuch, wo man sie in Gasform gewogen hat, mit aller Sicherheit berechnen; sie besteht nämlich aus

| | | |
|---|---|---|
| 2 Volumen Kohlengas | = | 1,6856 |
| 3 Volumen Sauerstoffgas | = | 3,3078 |
| Condensirt zu 2 Volumen | = | 4,9934 |

demnach 1 Volumen 2,4967 wiegt und 1 Vol. Kohlengas und 1½ Vol. Sauerstoffgas enthält. Das Aethyloxyd enthält ½ Vol. Sauerstoffgas und nimmt also in der Oxalsäure die 3fache Quantität oder 1½ Volumen auf.

wir sahen, der ganze Gehalt an Aethyloxyd ausgetrieben werden. Das zweifach-oxalsaure Aethyloxyd kann auf gewöhnliche Weise aus dem Baryt- oder Bleisalz abgeschieden werden, es ist aber von so geringer Beständigkeit, dass es sich nicht durch Verdunsten concentriren lässt, ohne beständige Bildung und Abdunstung von Alkohol, so dass zuletzt nur wasserhaltige Oxalsäure übrig bleibt. Wir kennen also eigentlich nur die oxalsauren Aethyloxyd-Doppelsalze.

*Oxalsaures Aethyloxyd-Kali*, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}$. Nach Mitscherlich wird dieses Salz erhalten, wenn Oxaläther in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, und zu dieser Lösung gerade so viel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zugemischt wird, als erforderlich ist, um die Hälfte der Oxalsäure im Aether zu neutralisiren. Kommt mehr Kali hinzu, so verwandelt sich dieses mit dem Oxaläther in oxalsaures Kali uud Alkohol. Das neu gebildete Salz scheidet sich dann, weil es in Alkohol unlöslich ist, in krystallinischen Blättchen aus. Man wäscht es auf dem Filter mit Alkohol aus und löst es, zur Abscheidung von vielleicht beigemengtem oxalsaurem Kali, in wasserhaltigem Alkohol auf, aus dem es beim freiwilligen Verdunsten, wiewohl schwierig, krystallisirt. In einer 100° nicht übersteigenden Temperatur wird es nicht zersetzt. Im Uebrigen ist es wenig beständig. Der Zusatz irgend einer, selbst schwachen Base, oder eines Salzes von Kalkerde oder einem eigentlichen Metalloxyd, veranlasst allmälig die Bildung eines oxalsauren Salzes und Abscheidung des Aethyloxyds in Gestalt von Alkohol.

*Andere Doppelsalze* können, nach Mitscherlich, erhalten werden, wenn man das Kalisalz in wasserhaltigem Alkohol auflöst, den Kaligehalt genau durch Schwefelsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure ausfällt, und die freigewordene Säure mit kohlensaurem Baryt oder Kalk sättigt. Das Kalk- und das Baryt-Salz sind sehr leicht löslich und krystallisirbar aus einer syrupdicken Auflösung. Aus der Auflösung dieser Salze kann man dann mit schwefelsauren Salzen andere hervorbringen. Es glückt nicht durch Sättigung der freien Säure selbst mit schwächeren Basen, wie z. B. Kupferoxyd, das Doppelsalz zu erhalten; denn das Aethyloxyd wird dadurch ausgetrieben und man bekommt nur oxalsaures Salz.

*Oxalsaures Aethyloxyd-Oxamid*, $Ae\ddot{C} + \ddot{C}NH^2$. Ammoniak wirkt auf das oxalsaure Aethyloxyd zersetzend und veranlasst die Entstehung von neuen Producten, je nachdem diese Einwirkung mit oder ohne Gegenwart von Wasser geschieht. Wird mit Wasser vermischtes Ammoniak mit oxalsaurem Aethyloxyd geschüttelt, so entsteht Oxamid, $NH^2 + \ddot{C}$, und Alkohol. Das erstere schlägt sich dabei nieder. Dieses Verhalten ist von Bauhof entdeckt worden, lange vorher ehe das Oxamid bekannt war, und das so gebildete Oxamid wurde lange für ein Ammoniaksalz von eigenthümlicher Natur gehalten, bis Liebig nachwies, dass es Oxamid war.

Lässt man dagegen wasserfreien Alkohol sich mit trocknem Ammoniakgas sättigen, und löst dann oxalsaures Aethyloxyd darin auf, so bildet sich zwar auch Oxamid, aber dasselbe vereinigt sich dann mit dem oxalsauren Aethyloxyd zu einem in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salz, welches oxalsaures Aethyloxyd-Ammoniumoxyd sein würde, wenn nicht 2 Atome Wasser, oder richtiger dessen Bestandtheile, die sich bei der Bildung des Salzes zu Wasser vereinigen, darin fehlten. Dieses Salz ist gleichzeitig von Liebig und von Dumas entdeckt worden. Liebig hielt es für das eben genannte Doppelsalz, Dumas aber ermittelte seine wahre Zusammensetzung und nannte es *Oxamethan* (von Oxamid und Aether). Mitscherlich, der nachher Dumas's analytisches Resultat bestätigte, nannte dieses Salz *Aetheroxamid.*

Dasselbe entsteht auch, wenn oxalsaures Aethyloxyd mit trocknem Ammoniakgas gesättigt wird; gewöhnlich ist es aber dann sehr mit Oxamid vermischt, von dem es durch Auflösen in Alkohol und Abdampfen zur Krystallisation zu reinigen ist. Die beste Bereitungsweise dieses Salzes scheint die zu sein, dass man oxalsaures Aethyloxyd in Alkohol auflöst und allmälig in kleinen Antheilen Ammoniak-Alkohol zumischt, bis sich freies Oxamid zu bilden und abzuscheiden anfängt. Man verdunstet dann die geklärte Lösung zur Krystallisation, löst die Krystalle wieder in wasserfreiem Alkohol, wobei etwas Oxamid und oxalsaures Ammoniak ungelöst bleiben, und verdunstet zum Krystallisiren. Es bildet entweder durchsichtige Prismen oder glänzende Blättchen. Es schmilzt bei $+ 100°$, bleibt dann unverändert bis über $220°$,

geräth dann in's Sieden und sublimirt sich in strahligen Blättern. Sowohl von Wasser als von Alkohol wird es unverändert aufgelöst, und die Auflösung wird weder von Kalk- noch von Bleisalzen gefällt. Wird aber die wässrige Lösung gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen Alkohol fort und aus der Auflösung krystallisirt beim Erkalten zweifach-oxalsaures Ammoniak. Von wasserhaltigem Ammoniak wird es sogleich in Alkohol und Oxamid verwandelt. Es besteht, nach den übereinstimmenden Versuchen von **Dumas** und **Mitscherlich**, aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,50 | 8 | 41,4 |
| Wasserstoff | 6,06 | 14 | 5,9 |
| Stickstoff | 11,81 | 2 | 11,9 |
| Sauerstoff | 10,63 | 6 | 40,8 |

$= C^4 H^{10} O\ddot{C} + N^2 H^4 \ddot{C}$. Legt man die Bestandtheile von 2 Atomen Wasser hinzu, so hat man $C^4 H^{10} O\ddot{C} + NH^4 \ddot{C}$, es beruht also seine Bildung darauf, dass jenes Doppelsalz, aus irgend einem unbekannten Grunde, im Bildungsaugenblick $4H + 2O$ verliert, die sich zu Wasser vereinigen. Folgendes Schema zeigt im Uebrigen wie die Bestandtheile vertheilt sind.

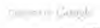
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Atom Oxamid | = | 2C + | 4H + | 2N + | 2O |
| 1 Atom Aether | = | 4C + | 10H | + | O |
| 1 Atom Oxalsäure | = | 2C | | + | 3O |
| | | 8C + | 14H + | 2N + | 6O |

*Kohlensaures Aethyloxyd*, $\dot{A}e\ddot{C}$. Diese von **Ettling** entdeckte Aetherart wird auf folgende Weise erhalten: In ein von Wasser und Weinöl völlig befreites oxalsaures Aethyloxyd, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet, wird Natrium gelegt und erwärmt, so dass letzteres schmilzt und aus der Natronschale, mit der es umgeben zu sein pflegt, und die man nachher mit einem Platindraht herausnehmen kann, metallisch hervordringt. Es bilden sich um das Metall gelbe Flocken, die allmälig an Volum zunehmen, dunkler und zuletzt dunkelroth werden. Wenn die Temperatur bis auf etwa 130° gestiegen ist, beginnt in der Masse eine Gasentwickelung, nicht blos von der Oberfläche des Metalls, sondern von allen Punkten in der Flüssigkeit, welches Gas

nach beendigter Operation ungefähr das 580fache vom Volum der Flüssigkeit beträgt und hauptsächlich aus Kohlenoxydgas, gemengt mit ein wenig Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, besteht. Wenn zuletzt nach neuem Zusatz von Natrium keine Gasentwickelung mehr entsteht, so hat man in der Retorte eine dunkelrothe, syrupdicke Masse, die nach dem Erkalten steif ist, wie ein Extract, und eigenthümlich riecht. Im leeren Raum über Schwefelsäure lässt sie sich zu einer glasglänzenden, harten, leicht zu einem rothen Pulver zerreiblichen Masse austrocknen, die aber an der Luft wieder feucht wird. Wenn sie, statt so ausgetrocknet zu werden, mit Wasser vermischt wird, so löst sich ein grosser Theil auf, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheidet sich das kohlensaure Aethyloxyd ab, welches man abnimmt, mit Wasser abwäscht und mit Wasser destillirt. Um es von letzterem völlig zu befreien, setzt man es in Berührung mit Chlorcalcium; nachdem man es wieder davon abgegossen hat, wird es, zur Austreibung von Alkohol und vielleicht auch Aether, in einem Destillationsgefässe erhitzt, bis sich sein Siedepunkt nicht mehr erhöht. Um es sicher frei von noch etwa rückständigem oxalsaurem Aethyloxyd zu haben, wird es noch einmal über Natrium destillirt.

Das kohlensaure Aethyloxyd ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, von angenehmem und erfrischendem, dem des oxalsauren Aethyloxyds ähnlichen Geruch; sein Geschmack ist brennend, aromatisch. Sein spec. Gewicht 0,975 bei + 19°. Sein Siedepunkt fällt zwischen + 125° und 126°. Es lässt sich nur schwer entzünden und brennt mit blauer Flamme, die von keinem leuchtenden Saum umgeben ist. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Seine Lösung in Alkohol, mit Natronhydrat vermischt, verändert sich nicht in der Kälte, beim Erwärmen aber setzt sie kohlensaures Natron als einen voluminösen Niederschlag ab und der Aether verwandelt sich in Alkohol. Diese Verbindung besteht, nach der von Ettling unter Liebig's Leitung angestellten Untersuchung aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 51,31 | 5 | 51,328 |
| Wasserstoff | 8,58 | 10 | 8,380 |
| Sauerstoff | 40,11 | 3 | 40,292 |



Sie besteht demnach aus

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Kohlensäure | = | C + 2 O |
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4 C + 10 H + O |
| | | 5 C + 10 H + 3 O |

Ihr Atomgewicht ist 744,59, und in 100 Theilen enthält sie 37,126 Aether und 62,874 Kohlensäure. Durch Versuche fand **Ettling** ihr spec. Gewicht in Gasform = 4,243. Nach der Rechnung ist es:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Kohlensäuregas | = | 1,5240 |
| 1 Volum Aethyloxydgas | = | 2,5809 |
| 1 Vol. kohlens. Aethyloxyd | = | 4,1049 |

Daraus folgt, dass hier, wie bei der Oxalsäure, das Aethyloxyd und die Säure sich von 2 Volumen zu 1 Vol. verdichtet haben.

Der hier beschriebene Prozess zur Hervorbringung dieser Aetherart ist sehr verwickelt, es ist noch nicht untersucht, was dabei vor sich geht, und welche Natron-Verbindung sich dabei gebildet hat. Es ist zu vermuthen, dass sich diese Aetherart durch doppelte Zersetzung durch Destillation mit wasserfreien schwefelsauren oder phosphorsauren Aethyloxyd-Doppelsalzen werde hervorbringen lassen, was noch nicht versucht ist.

*Kohlensaures Aethyloxyd-Kali*, $\dot{K}\ddot{C} + \dot{A}e\ddot{C}$, von **Dumas** und **Peligot** entdeckt. Man erhält es, wenn man Kalihydrat, zuvor durch glühendes Schmelzen von allem überschüssigen Wasser befreit, in vollkommen wasserfreiem Alkohol auflöst und in die künstlich abgekühlte Lösung wasserfreies Kohlensäuregas leitet. Das Gas wird absorbirt und die Flüssigkeit trübt sich, so dass sie zuletzt zu einer Masse gesteht. Sie wird mit ihrem gleichen Volum wasserfreien Aether vermischt, auf ein Filtrum gebracht und mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Sie ist ein Gemenge des obigen Salzes mit neutralem und zweifach-kohlensaurem Kali. Die beiden letzteren Salze bleiben ungelöst, wenn man, nachdem der Aether abgelaufen ist, auf das Filtrum wasserfreien Alkohol giesst, welcher das kohlensaure Aethyloxyd-Kali auflöst. Die Auflösung lässt man in wasserfreien Aether tropfen, wodurch das Salz gefällt wird, und auf das Filtrum giesst man so lange wasserfreien Alkohol, als man sieht,

dass das durchgehende von Aether getrübt wird. Das Salz wird so rasch wie möglich von der Flüssigkeit geschieden und im leeren Raum getrocknet. Es ist wasserfrei, perlmutterglänzend und wie fettig. Bei der trocknen Destillation gibt es Kohlensäuregas, ein brennbares Gas, eine ätherartige Flüssigkeit (kohlensaures Aethyloxyd?) und hinterlässt ein durch Kohle geschwärztes kohlensaures Kali. Von Wasser wird es augenblicklich in Alkohol und in zweifach-kohlensaures Kali zersetzt. Der geringste Zusatz von Wasser zu seiner Alkohol-Lösung fällt zweifach kohlensaures Kali in perlmutterglänzenden Schuppen, die wie das unzersetzte Salz aussehen. Ein zweifach kohlensaures Aethyloxyd konnte nicht hervorgebracht werden, und kann vielleicht auch nicht unter gewöhnlichem Druck bestehen.

Wird eine Lösung von trocknem Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol mit trocknem Kohlensäuregas gesättigt, so entsteht ein anderes Salz, von dem Dumas und Peligot nicht angeben, was es ist.

*Kohlensaures Aethyloxyd - Chlorkohlenoxyd.* Dieser Körper ist von Dumas entdeckt worden, der ihn Éther chloroxycarbonique nannte. Er entsteht, wenn man wasserfreien Alkohol Chlor-Kohlenoxydgas (Bd. II. p. 114.) absorbiren lässt, was leicht und unter Wärme-Entwickelung geschieht. Dumas wandte 15 Litres Gas in einem Glasballon und 30 Grammen wasserfreien Alkohol an, welcher innerhalb ¼ Stunde alles Gas absorbirt hatte. Nach Dumas wird ein Gemenge von Chlorgas und Kohlenoxydgas, ohne alle Einwirkung von Sonnenlicht, vom Alkohol absorbirt, und nach 24 Stunden ist die Verbindung fertig. Nach dieser Bereitungsmethode möchte sie aber wohl sehr durch die vom Chlor allein mit Alkohol entstehenden Producte verunreinigt sein. Der Ballon, in welchem der Versuch geschieht, kann nicht mit einer gewöhnlichen, mit einem Harzkitt befestigten Fassung versehen sein, weil sonst die Flüssigkeit nicht ohne Verunreinigung durch den Kitt ausgegossen werden kann; sondern man verschliesst die Mündung des Ballons mit einem Kork, wodurch ein Glasrohr geht, welches man mit einem passenden Cautschoucstück versieht, wodurch es dicht genug wird, um dann, zur Aufnahme des Gases, den Ballon luftleer zu machen. Die Röhre wird dann an einen

passenden Hahn angekittet. Um die Absorption des Gases durch den Alkohol zu erleichtern, öffnet man bisweilen den Hahn und lässt Luft hinein, so dass in dem Ballon der Druck wieder hergestellt wird. Nach beendigter Absorption hat sich der Alkohol in zwei Schichten getheilt. Die obere ist eine stark saure, wasserhaltige Flüssigkeit, die untere ist die neugebildete Verbindung. Sie wird durch Destillation über Chlorcalcium und Bleioxyd, welche Wasser und freie Salzsäure wegnehmen, gereinigt. Sie hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, dünn fliessendes Liquidum, in Entfernung angenehm, in der Nähe aber erstickend riechend und die Augen zum Thränen reizend. Sie ist völlig neutral und röthet nicht Lackmuspapier. Bei + 15° ist ihr spec. Gewicht 1,139. In Gasform ist ihr spec. Gewicht 3,823. Bei $0^m$,773 Druck ist ihr Siedepunkt + 94°. Sie ist entzündbar und verbrennt mit grüner Flamme und dem Geruch nach Salzsäure. Von Wasser wird sie nicht gelöst, aber durch warmes Wasser erleidet sie eine partielle Zersetzung und das Wasser wird sauer. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie aufgelöst, und bei gelindem Erwärmen geht dabei Salzsäuregas weg; bei stärkerer Wärme schwärzt sich die Säure und es entwickelt sich ein brennbares Gas.

Dumas fand sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 34,2 | 6 | 33,6 |
| Wasserstoff | 5,0 | 10 | 4,6 |
| Sauerstoff | 30,1 | 4 | 29,4 |
| Chlor | 30,7 | 2 | 32,4 |

Die Zusammenparung der Bestandtheile ist aus folgendem Schema zu ersehen:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. kohlens. Aethyloxyd | = | 5 C + 10 H + 3 O |
| 1 At. Chlorkohlenoxyd | = | C + O + 2 Cl |
| 1 At. kohlens. Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd | = | 6 C + 10 H + 4 O + 2 Cl |

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum kohlensaurem Aethyloxyd | = | 4,105 |
| 1 Volum Chlorkohlenoxydgas | = | 3,438 |
| 2 Vol. kohlens. Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd | = | 7,543 |

Hieraus folgt, dass 1 Volumen $\frac{7,543}{2} = 3,771$ wiegen muss,

was dem durch Versuche gefundenen spec. Gewicht so nahe kommt, als nur zu erwarten ist, und ausweist, dass sich die Gase ohne Verdichtung vereinigen. Die Bildung dieses Körpers ist nach folgendem Schema zu erklären:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Atome Alkohol | = | $4C + 12H + 2O$ |
| 2 Atome Chlorkohlenoxyd | = | $2C \quad + 2O + 4Cl$ |
| | | $6C + 12H + 4O + 4Cl$ |
| Davon gehen ab 2 Atome Chlorwasserstoff | = | $2H \quad + 2Cl$ |
| Bleibt 1 At. kohlens. Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd | = | $6C + 10H + 4O + 2Cl$ |

Dumas betrachtet seine Zusammensetzung anders. Nach seiner Ansicht ist es eine Aetherart von einer eigenthümlichen Säure, die er Acide chloroxycarbonique nennt, und die besteht aus 2 At. Kohlenstoff, 3 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor als Ersatz für 1 Atom Sauerstoff, welches noch erforderlich wäre, um sie in 2 Atome Kohlensäure zu verwandeln. Folgendes Schema zeigt diese Vereinigungsweise:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aetherol | = | $4C + 8H$ |
| 1 Atom Wasser | = | $2H + O$ |
| 1 At. der eignen Säure | = | $2C \quad + 3O + 2Cl$ |
| 1 At. Éther chloroxycarbonique | = | $6C + 10H + 4O + 2Cl$ |

Hierbei kann erinnert werden, dass diese Säure in keiner anderen Verbindung bekannt ist und also hier nur als eine Erklärungs-Methode angenommen wird.

Wenn man kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd mit kaustischem Ammoniak behandelt, so wird es mit Heftigkeit und Erwärmung aufgelöst. Das Ammoniak vereinigt sich mit dem Chlor zu Salmiak, wobei der Wasserstoff zur Bildung von Ammonium von dem Ammoniak genommen, aber kein Stickstoff frei wird, sondern 1 Doppelatom Ammoniak, $NH^3$, verliert 2 Atome Wasserstoff, die zum Salmiak gehen, und es bleibt 1 Doppelatom $NH^2$, welches in die neue Verbindung eingeht und das weggenommene Doppelatom Chlor ersetzt. Das kohlensaure Aethyloxyd bleibt dabei un-



verändert, und das Chlorkohlenoxyd, $\dot{C}Cl$, vertauscht das Chlor gegen $NH^2$ und verwandelt sich in $NH^2 + \dot{C}$, das heisst in ein Amid, in welchem das $NH^2$ mit halb so viel Kohlenoxyd, als im Oxamid ($NH^2 + \ddot{C}$) verbunden ist. Dieses Kohlenoxyd-Amid, welches mit dem kohlensauren Aethyloxyd in Verbindung bleibt, hat vollkommen gleiche Zusammensetzung mit einem im Harne der Thiere vorkommenden Körper, nämlich mit dem sogenannten Harnstoff. Ob es damit identisch, oder, was wahrscheinlicher ist, damit nur isomerisch sei, kann natürlicher Weise nicht eher entschieden werden, als bis man den mit dem kohlensauren Aethyloxyd verbundenen Körper in isolirtem Zustand kennen gelernt hat. Dumas, welcher deren Identität annimmt, nennt deshalb die neue Verbindung *Urethan*. Man könnte ihn *kohlensaures Aethyloxyd-Kohlenoxyd-Amidid* nennen *).

Man löst kohlensaures Aethyloxyd-Chlorkohlenoxyd in liquidem kaustischem Ammoniak auf, verdunstet die Flüssigkeit im leeren Raum zur Trockne, bringt den Rückstand in eine vollkommen trockne Retorte und destillirt im Oelbade; das Urethan geht über und der Salmiak bleibt zurück, und zwar bei einer Temperatur, welche die des siedenden Wassers wenig zu übersteigen braucht. Das Urethan destillirt flüssig über, erstarrt aber in der Vorlage zu einer wallrathähnlichen, blättrigen Masse. Wird seine Auflösung in Wasser durch salpetersaures Silber getrübt, so enthält es noch Salmiak und muss umdestillirt werden. Das Urethan ist farblos, unter 100° schmelzbar und lässt sich, wenn es vollkommen trocken ist, bei 108° unverändert überdestilliren; kommt es aber mit Wasserdämpfen zusammen, so wird es unter starker Ammoniakbildung zersetzt. Es ist sowohl in kaltem als in warmem Wasser leicht löslich; seine Alkohol-Lösung reagirt nicht mit Silbersalzen. Bei der freiwilligen Verdunstung derselben bildet es so grosse und regelmässige Krystalle, wie nicht leicht ein anderer Körper. Durch die Analyse wurde folgende Zusammensetzung gefunden:

---

*) Oxamid = $C^2 NH^2$ ist Kohlenoxyd-Amidür.

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,5 | 6 | 40,8 |
| Wasserstoff | 7,9 | 14 | 7,7 |
| Stickstoff | 15,6 | 2 | 15,7 |
| Sauerstoff | 36,0 | 4 | 35,8 |

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann in der Formel durch $\dot{A}e\,\ddot{C} + \dot{C}NH^2$ ausgedrückt werden. Das relative Verhältniss der Atome ist aus folgendem Schema zu ersehen:

| | |
|---|---|
| 1 At. kohlensaures Aethyloxyd | $= 5C + 10H + 3O$ |
| 1 At. Kohlenoxyd-Amid | $= C + 4H + O + 2N$ |
| 1 At. kohlens. Aethyloxyd-Kohlenoxydamid | $= 6C + 14H + 4O + 2N$ |

Zum oxalsauren Aethyloxyd-Amid verhält es sich so, dass wenn ein At. Kohlenoxyd aus der Oxalsäure und 1 At. Kohlenoxyd aus dem Oxamid weggenommen wird, dieser Körper entsteht. Man kann sich diesen Körper auf mehrfache Weise zusammengesetzt denken, allein die angeführte Zusammensetzung übertrifft alle übrigen an Wahrscheinlichkeit. Solche andere Vorstellungsweisen werden durch die Formeln $C^4H^8\ddot{C} + NH^3\ddot{C}$, durch $^{4}_{10}\dot{A}e\,\overline{\overline{C}} + NH^2$ oder kohlensaures Aetherol mit wasserfreiem kohlensaurem Ammoniak, oxalsaures Aethyloxyd mit Amid, etc. ausgedrückt.

Dumas fand das specifische Gewicht dieses Körpers in Gasform = 3,14. Demnach scheint er zu bestehen aus

| | |
|---|---|
| 1 Vol. kohlensaurem Aethyloxyd | = 4,1049 |
| 1 Vol. Kohlenoxyd-Amid *) | = 2,0893 |
| 2 Vol. Verbindung | = 6,1942 |

Folglich wiegt 1 Volumen $\frac{6,1942}{2} = 3,0971$, also nahe übereinstimmend mit dem Resultat des Versuchs. In einem Volumen enthält er demnach ein halbes Volumen von jedem Bestandtheil.

*) Das Gewicht desselben wird auf folgende Weise berechnet:

| | |
|---|---|
| 1 Volum Kohlenoxydgas | = 1,9514 |
| 4 Vol. Wasserstoffgas | = 0,2752 |
| 2 Vol. Stickgas | = 1,9520 |
| 2 Vol. Kohlenoxyd-Amid | = 4,1786 |

Folglich 1 Volumen $\frac{4,1786}{2} = 2,0893$.

*Essigsaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{14}\dot{A}c\,{}^{4}_{6}\dot{\bar{A}}$, Essigäther, 1759 von Lauraguais entdeckt. Er findet sich zuweilen im Wein fertig gebildet, bei dessen Destillation er zuerst übergeht, und charakterisirt die Art von daraus gewonnenem Branntwein, welche man Cognac nennt (s. p. 123.). Man ist darüber streitig gewesen, ob die Essigsäure für sich den Alkohol in Aether umwandeln könne. Scheele und mit ihm mehrere Andere, haben es bestritten; aber eine spätere Erfahrung scheint zu zeigen, dass wenn man ein Gemische von recht concentrirter Essigsäure und wasserfreiem Alkohol zu wiederholten Malen destillirt, sie sich zu Essigäther vereinigen. Setzt man aber statt dessen eine kleine Menge Schwefelsäure zu, so geht die Aetherbildung leicht vor sich. Die Schwefelsäure bildet Aether, mit dem sich die Essigsäure im Augenblicke seiner Bildung vereinigt.

Es giebt mehrere Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers. Thénard giebt beide folgende an: *a*) 100 Th. Alkohol von 0,83, 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. Schwefelsäure von 1,85 werden mit einander vermischt, und davon 125 Th. abdestillirt.

*b*) 3 Th. essigsaures Kali, 3 Th. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure werden bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wird mit ⅓ Schwefelsäure vermischt und noch einmal destillirt; oder auch, man vermischt 2 Th. verwitterten Bleizucker mit 1 Th. Alkohol und etwas mehr als 1 Th. Schwefelsäure.

Bucholz schreibt 16 Th. Bleizucker, 9 Th. Alkohol und 6 Th. concentrirte Schwefelsäure vor. Auf dieselbe Menge essigsaures Bleioxyd schreibt Liebig 4 Th. wasserfreien Alkohol und 5 Th. concentrirte Schwefelsäure vor. Nachdem der Aether überdestillirt ist, wird er einige Zeit lang in einem offnen Gefässe bis zu + 40° erwärmt, um freies Aethyloxyd davon abdunsten zu lassen.

Der auf gewöhnliche Weise mit überschüssigem Alkohol bereitete Aether ist immer alkoholhaltig, und bisweilen so sehr, dass wenn man den Aether durch Wasser abscheiden will, sich Alles zusammen darin auflöst. Es hält sehr schwer, den Alkohol vollständig abzuscheiden. Man bewirkt es auf die Art, dass man in das Destillat trocknes kausti-

sches Kali, oder geschmolzenes und grob zerstossenes Chlorcalcium bringt, mit denen sich der Alkohol zu einer Auflösung vereinigt, die sich vom Aether scheidet, welcher oben auf schwimmt. Ist das Destillat sehr sauer, so ist es am besten, die Säure erst durch Kali wegzunehmen, dann den Aether auf Chlorcalcium zu giessen, ihn damit einige Tage lang stehen lassen, und ihn nachher davon abzudestilliren. Um indessen den Alkohol völlig zu entfernen, ist es gewöhnlich nöthig, den Aether zuvor noch viele Male mit Wasser zu waschen, wodurch freilich viel verloren geht. Es ist daher eine Hauptsache, keinen Alkohol im Ueberschuss anzuwenden. Liebig hat bemerkt, dass so lange der Aether Alkohol und Wasser enthält, Chlorcalcium darin zerfliesst. Nachdem sie aber durch dasselbe weggenommen sind, löst sich geschmolzenes Chlorcalcium darin auf und das Ganze erstarrt dann zu einer Masse von Krystallen, die aus einer chemischen Verbindung von essigsaurem Aethyloxyd mit Chlorcalcium bestehen, ähnlich also der krystallisirenden Verbindung von essigsaurer Kalkerde mit demselben Salz. Jene Verbindung wird bei der Destillation zersetzt in essigsaures Aethyloxyd, welches übergeht, und in Chlorcalcium, welches mit Beibehaltung der Form der Krystalle zurückbleibt.

Das essigsaure Aethyloxyd ist farblos, hat einen angenehmen Aethergeruch und einen angenehmen, brennenden Geschmack. — Sein spec. Gewicht ist, nach Gehlen, bei $+ 18^0 = 0{,}882$, und nach Thénard, bei $+ 7^0 = 0{,}866$. Nach Dumas und Boullay kocht er, bei $0^m{,}76$ Druck, bei $+ 74^0$, und das spec. Gewicht seines Gases ist, wenn er ganz alkoholfrei ist, 3,06, während dagegen das Gas des nicht mit Sorgfalt von Alkohol befreiten Aethers nur gegen 2,5 spec. Gewicht hat. Er lässt sich leicht entzünden und verbrennt mit saurem Geruch und Hinterlassung eines essigsäurehaltigen Wassers. Er lässt sich ohne Veränderung aufbewahren. Bei $+ 17^0$ wird 1 Th. Essigäther von 7½ Th. Wassers aufgelöst. Mit Alkohol lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen, und in schwachem Weingeist ist er viel auflöslicher als im Wasser. Wird eine solche Auflösung mit Kali- oder Kalkhydrat versetzt und destillirt, so zersetzt sich der Aether, die Base verbindet sich mit der

Essigsäure, und in die Vorlage geht Alkohol über. Zu Schwefel, Phosphor, Säuren, verschiedenen Salzen, Oelen und Harzen verhält er sich übrigens wie Aether im Allgemeinen.

Das essigsaure Aethyloxyd ist von Dumas und von Liebig analysirt worden. Sie fanden:

| | D. | L. | At. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,820 | 54,47 | 8 | 55,024 |
| Wasserstoff | 8,755 | 9,67 | 16 | 8,983 |
| Sauerstoff | 36,426 | 35,86 | 4 | 35,993 |

Sein Atomgewicht ist 1111,34. In 100 Theilen besteht es aus 57,87 Essigsäure und 42,13 Aethyloxyd. Folgendes Schema zeigt die Vertheilung der Atome:

1 Atom Essigsäure $= 4\,C + 6\,H + 3\,O$
1 Atom Aethyloxyd $= 4\,C + 10\,H + O$

1 Atom essigs. Aethyloxyd $= 8\,C + 16\,H + 4\,O$

In Gasform besteht es aus:

1 Vol. Aethyloxyd = 2,5809
1 Vol. Essigsäure *) = 3,5459

Ohne Condensation verbund. zu 2 Vol. essigs. Aethyloxyd = 6,1268

Daraus folgt, dass 1 Volumen wiegt $\frac{6,1268}{2} = 3,0634$, was mit dem durch Versuche gefundenen Resultat 3,06 übereinstimmend ist.

*Basisches essigsaures Aethyloxyd*, $\dot{A}e^3 \bar{\bar{A}}$, Acetal. Es ist von Döbereiner entdeckt und Sauerstoffäther genannt worden; seine Zusammensetzung aber wurde durch Liebig bestimmt, welcher ihm den Namen Acetal gab, abgeleitet von Acetum und Alkohol. Döbereiner's erste Bereitungsmethode bestand darin, dass er Alkohol, Schwefelsäure und Braunstein auf folgende Weise zusammen destillirte. In einer geräumigen Retorte werden 46 Th. wasserfreier Alkohol mit 123 Th. Schwefelsäure und 133 Th. Braunsteinpulver vermischt. In den Hals der Retorte wird eine lange Glasröhre befestigt, die mit Eis oder kaltem

*) Das spec. Gewicht der gasförmigen Essigsäure kann wie die vorhergehenden berechnet werden. Ich werde aber späterhin positivere Resultate in dieser Beziehung nachweisen.

Wasser abgekühlt wird und die Destillationsproducte in eine ebenfalls abgekühlte Vorlage führt. Dio Retorte wird durch eine Spirituslampe sehr gelinde erwärmt, bis dio Masse in Bewegung geräth, worauf man die Lampo wegnimmt; denn die Masse erhitzt sich nun selbst und geräth einige Minuten lang in heftiges Kochen, während die Destillationsproducte in Menge durch die Röhre strömen, die deshalb stark abgekühlt werden muss. Nach wenigen Minuten ist die Operation beendigt. Die Vorlage enthält zwei Flüssigkeiten, von denen die eino grösstentheils Alkohol ist, aus welchem aber Wassor auch etwas basisches essigsaures Aethyloxyd abscheidet. Die schwerste ist das basische essigsaure Aethyloxyd, welches man abscheidet und noch einmal destillirt, wobei zuletzt schwarz werdendes schwefelsäurehaltiges Weinöl zurückbleibt. Das rectificirte Product ist farblos und riecht wie ein Gemisch von Aether, Salpeteräther und Essigäther. So erhalten ist es aber sowohl mit essigsaurem als ameisensaurem Aethyloxyd sehr verunreinigt. Nach einer von Döbereiner später angegebenen Methodo bekommt man es rein. Man giesst 60 bis 80procentigen Alkohol in ein flaches Gefäss, über welches man vermittelst einer passenden Vorrichtung, einige Linien hoch über der Oberfläche des Alkohols, mehrere Uhrgläser stellen kann. Auf diese breitet man eine gewisse Menge von den den Alkohol oxydirenden Platinpräparaten, nämlich auf nassem Wege reducirtes Platin, aus, befeuchtet dasselbe mit ganz wenig Wasser, und stellt dann eine geräumige tubulirte Glasglocke darüber, so dass diese in den Alkohol zu stehen kommt, damit das, was sich auf der inneren Seite der Glocke condensirt, in die Schale fliessen kann. Der Tubulus der Glocke wird nur unvollständig verschlossen, so dass zwar die Verdunstung dadurch fast gänzlich verhindert wird, dennoch aber ein Luftwechsel statt finden kann. Durch Einwirkung der katalytischen Kraft des Platins auf das in der Glocke entstandene Gemenge von Luft und Alkoholdampf entstehen aus letzterem durch Oxydation Essigsäure, und durch Katalyse Aether, welche beide sich zu Acetal vereinigen. Diese Veränderung geht nur langsam von statten, und erst nach 3 Wochen hat sich aus dem Alkohol so viel Acetal gebildet, dass es abscheidbar ist. Dio Flüssigkeit enthält

enthält freie Essigsäure, die mit kohlensaurem Kalk gesättigt wird, worauf man die Flüssigkeit von dem entstandenen Kalksalz abdestillirt. Das Destillat wird über geschmolzenem Chlorcalcium stehen gelassen, welches Wasser und Alkohol aufnimmt; das Acetal schwimmt nachher auf der entstehenden Chlorcalciumlösung. Man giesst es ab und lässt es wieder so lange mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, als dieses noch feucht wird, worauf man es abgiesst; es ist nun rein.

Es ist farblos und dünnflüssig wie Aether, hat einen eigenen, ätherartigen Geruch, sein Siedepunkt ist + 95°,2, sein spec. Gewicht 0,823 bei + 20°. Es ist in seinem 6 bis 7fachen Gewicht Wassers löslich und vermischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether. In Berührung mit Kalihydrat und atmosphärischer Luft saugt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in einen harzartigen Körper, der von Kali aufgelöst wird und dem aus Alkohol und Kali gebildeten Harz analog zu sein scheint. Durch Säuren wird das Harz daraus gefällt. Wie sich das Acetal beim Erhitzen mit einer verdünnten Kalilösung verhalte, ist nicht untersucht. Es besteht nach Liebig aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,71 | 16 | 59,72 |
| Wasserstoff | 11,58 | 36 | 10,97 |
| Sauerstoff | 28,65 | 6 | 29,31 |

Die Vertheilung der Atome ist aus folgendem Schema zu ersehen:

3 Atome Aethyloxyd $= 12C + 30H + 3O$
1 At. Essigsäure $= 4C + 6H + 3O$

1 At. Acetal $= 16C + 36H + 6O$

Verbindungen des essigsauren Aethyloxyds mit anderen essigsauren Salzen sind nicht bekannt.

*Ameisensaures Aethyloxyd*, $\overset{4}{_{10}}\mathrm{Ae}\ \overset{2}{_{2}}\mathrm{\bar{F}}$, Ameisenäther, im Jahr 1777 von Johann Afzelius *) in Upsala entdeckt. Bucholz und Gehlen haben ihn nachher näher beschrieben. Bucholz bereitete ihn aus gleichen Theilen Alkohol und concentrirter Ameisensäure, die er zuerst einige Tage

*) Im Auslande gewöhnlich Arvidson genannt.

lang zusammen digeriren liess, darauf die Hälfte abdestillirte und aus dem Destillat den Aether durch Wasser abschied. Gehlen destillirte ein Gemische von gleichen Theilen wasserfreiem Alkohol und concentrirter Ameisensäure, das erste Mal bis zur Trockne, und bei der zweiten Destillation des Gemisches nur zur Hälfte. Aus dem Destillat wurde der Aether durch verdünnte Kalilauge abgeschieden. Durch Chlorcalcium wird derselbe von Wasser befreit. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass, bei Bereitung dieser Aetherart, ein Zusatz von Schwefelsäure die Aetherbildung, wie bei der Essigsäure, sehr beschleunigen und vermehren würde.

Der Ameisenäther ist farblos, riecht stark und angenehm nach Pfirsichkernen, und schmeckt zuerst nach Pfirsichkernen, aber hernach ganz stark nach Ameisen. Sein spec. Gewicht ist, nach Gehlen, bei $+ 18° = 0{,}9157$; er kocht, bei 27,7 Par. Z. Barometerhöhe, bei $+ 56°$, nach Döbereiner. Er brennt mit blauer, an der Spitze und den Rändern hellgelber Farbe. Ein Theil ist in 9 Th. Wassers von $+ 18°$ auflöslich, und nach einiger Zeit findet man diese Auflösung in ein Gemenge von verdünnter Ameisensäure und Alkohol verwandelt. Mit Alkohol lässt er sich in allen Verhältnissen vermischen, und wird daraus durch Wasser gefällt.

Das ameisensaure Aethyloxyd ist nicht analysirt worden; allein Liebig hat das spec. Gewicht seines Gases bestimmt, welches er $= 2{,}573$ fand, woraus sich die Zusammensetzung mit aller Sicherheit berechnen lässt; es wiegt nämlich

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Aethyloxyd | = | 2,5809 |
| 1 Volum Ameisensäure *) | = | 2,5655 |

Ohne Condensation verbunden zu 2 Vol. = 5,1464; demnach wiegt 1 Volumen $\frac{5{,}1464}{2} = 2{,}5732$. Es enthält dann folgende einfache Atome:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | $4C + 10H + O$ |
| 1 Atom Ameisensäure | = | $2C + 2H + 3O$ |
| 1 At. ameisens. Aethyloxyd | = | $6C + 12H + 4O$ |

Seine procentische Zusammensetzung ist:

*) In Betreff des spec. Gewichts der wasserfreien Ameisensäure in Gasform sollen späterhin sehr positive Data angegeben werden.

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 6 | 49,130 |
| Wasserstoff | 12 | 8,021 |
| Sauerstoff | 4 | 42,847 |

Sein Atomgewicht ist 933,506, und es enthält 50,15 Proc. Aethyloxyd und 49,85 Ameisensäure. Eine dem Acetal entsprechende basische Verbindung ist nicht bekannt, eben so wenig Doppelsalze mit ameisensaurem Aethyloxyd.

*Weinsaures Aethyloxyd.* Ohne Vereinigung mit wasserhaltiger Weinsäure oder mit irgend einem weinsauren Salz hat diese Verbindung noch nicht dargestellt werden können. Man glaubte schon seit langer Zeit, eine Art Weinsäure-Aether zu kennen, welchen Thénard darzustellen versucht hatte, spätere Versuche aber haben gezeigt, dass das, was nach der von ihm angegebenen Methode erhalten wird, nichts anders gewesen ist, als ein Gemisch von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali mit weinsaurem Aethyloxyd-Kali. Was wir jetzt über diese Verbindung wissen, ist von Guerin-Vary entdeckt worden, aus dessen Beschreibung das Folgende entnommen ist.

*Zweifach-weinsaures Aethyloxyd*, $_{10}^{4}\dot{A}e\ _{4}^{4}\ddot{\ddot{T}} + \dot{H}\ _{4}^{4}\ddot{\ddot{T}}$. Aetherweinsäure. Diese saure Verbindung wird erhalten, wenn man Weinsäure bei + 60 — 70° bis zur Sättigung in wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung einige Stunden lang in dieser Temperatur erhält. Sie bildet sich auch ohne Beihülfe von Wärme, dann bedarf es aber dazu längerer Zeit. Der Alkohol löst dann eine geringere Menge von Weinsäure auf und man erhält weniger saures weinsaures Aethyloxyd, aber reiner, weil sich die Lösung in der Wärme leicht färbt. Die Flüssigkeit wird hierauf mit ein wenig Wasser versetzt, bis zur Syrupsdicke abgedunstet und in einer Verdunstungsglocke über Schwefelsäure sich selbst überlassen, wobei die Verbindung allmälig in Krystallen anschiesst. Sollte sie mit Krystallen von freier Weinsäure vermischt sein, so löst man sie in Wasser, sättigt die Lösung mit kohlensaurer Baryterde, bis zur Ausfällung der Weinsäure, worauf die aufgelöste Baryterde mit Schwefelsäure ausgefällt und die Lösung auf's Neue verdunstet wird.

Das zweifach weinsaure Aethyloxyd krystallisirt in rhombischen Prismen, und die zuletzt übrig bleibende Mutterlauge

eintrocknet zu einer farblosen Masse, welche dieselbe Verbindung ist. Es ist geruchlos und schmeckt süsslich sauer, aber viel weniger sauer, als Weinsäure. Es ist schwerer als Wasser, kann entzündet werden und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch der Brenzweinsäure. Bei + 30° wird es weich, bei + 90° schmilzt es zu einem syrupsdicken Liquidum, bei + 140° fängt es an zersetzt zu werden, und ist bei + 165° in völligem Kochen, wobei Alkohol, Wasser, essigsaures Aethyloxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas fortgehen, die von der Zerstörung der Weinsäure durch trockne Destillation herrühren. In Wasser ist es so leicht löslich, dass es an der Luft zerfliesst. In Alkohol ist es leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Wird seine verdünnte Lösung in Wasser einige Zeit sich selbst überlassen, so zersetzt es sich darin vollkommen in Weinsäure und Alkohol. Es löst Zink und Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, auf Zinn wirkt es aber nicht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Entwicklung von schwefliger Säure aufgelöst. Mit Salpetersäure bildet es Oxalsäure. Guerin-Vary fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,95 | 12 | 40,91 |
| Wasserstoff | 5,77 | 20 | 5,56 |
| Sauerstoff | 53,28 | 12 | 53,53 |

Die Vertheilung der Atome ist aus Folgendem zu ersehen:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 2 Atome Weinsäure | = | 8C + 8H + 10O |
| 1 Atom Wasser | = | 2H + O |
| 1 At. zweifach-weinsaures Aethyloxyd | = | 12C + 20H + 12O |

Sein Atom wiegt 2242,051 und im wasserfreien Zustand als Aetherweinsäure betrachtet, 2129,572. In 100 Theilen besteht es aus 20,880 Aethyloxyd, 74,103 Weinsäure und 5,017 Wasser.

Mit anderen weinsauren Salzen bildet es Doppelsalze, wenn das Wasser in der vorhergehenden Verbindung mit einer Salzbasis vertauscht wird. Diese Basen können jedoch nicht in Gestalt von Hydraten angewandt werden, weil ein

Ueberschuss das neutrale weinsaure Aethyloxyd zersetzt, sondern sie werden am besten als kohlensaure Salze dazu angewandt; noch besser ist es, die weinsaure Aethyloxyd-Baryterde durch ein schwefelsaures Salz zu zersetzen. Mit Alkalien bekommt man im entgegengesetzten Fall Alkohol und saure weinsaure Salze, die gefällt werden oder auskrystallisiren. Die weinsauren Aethyloxyd-Doppelsalze krystallisiren gewöhnlich leicht, sind in Wasser und wasserhaltigem Alkohol leichtlöslich, in starken Alkohol aber sehr schwerlöslich, und fühlen sich fettig an. In einem offenen Gefäss erhitzt können sie entzündet werden und brennen eine Weile mit einer, dem Alkohol ähnlichen, blauen Flamme. Bei der trocknen Destillation liefern sie Wasser, Alkohol, essigsaures Aethyloxyd, und am Ende die gewöhnlichen Producte der zweifach-weinsauren Salze. Werden sie in trockner Gestalt mit kohlensaurem Alkali vermischt und in einem Destillationsgefäss bis zu + 160° bis + 170° erhitzt, so geben sie Alkohol, essigsaures Aethyloxyd und einen ölartigen Körper, der einen sehr bitteren Geschmack besitzt. Die Lösungen derselben in Wasser werden beim Kochen zersetzt, indem Alkohol weggeht und ein zweifach-weinsaures Salz gebildet wird. Sie enthalten alle Krystallwasser, welches sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure verlieren. Das Silberoxydsalz macht hiervon jedoch eine Ausnahme, indem dieses wasserfrei ist.

*Weinsaures Aethyloxyd-Kali*, $\dot{\text{K}}\overset{\therefore}{\text{T}} + \dot{\text{A}}\text{e}\overset{\therefore}{\text{T}}$, Aetherweinsaures Kali, krystallisirt in rhomboïdalen Prismen mit Winkeln von 124° und 56°, und an den spitzeren Kanten mit einem Winkel von 112° 30′ abgestumpft sind. Es wird in seiner gleichen Gewichtsmenge kalten Wassers und in allen Verhältnissen kochenden Wassers aufgelöst. Von kaltem 55 procentigen Alkohol wird es nicht aufgelöst, etwas aber beim Kochen. Es schmilzt bei + 205°. Enthält 4 Proc. oder ein Atom Krystallwasser.

*Weinsaures Aethyloxyd-Natron*, $\dot{\text{N}}\text{a}\overset{\therefore}{\text{T}} + \dot{\text{A}}\text{e}\overset{\therefore}{\text{T}} + 2\dot{\text{H}}$, schiesst in Blättern an.

*Weinsaures Aethyloxyd-Ammoniak*, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\overset{\therefore}{\text{T}} + \dot{\text{A}}\text{e}\overset{\therefore}{\text{T}} + \text{x}\dot{\text{H}}$, schiesst in feinen, seideglänzenden, biegsamen Nadeln an.

*Weinsaure Aethyloxyd-Baryterde*, $\dot{\text{B}}\text{a}\overset{\therefore}{\text{T}} + \dot{\text{A}}\text{e}\overset{\therefore}{\text{T}} + 2\dot{\text{H}}$,

wird erhalten, wenn bei der Bereitung des sauren Salzes die Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt und die gefällte weinsaure Baryterde abfiltrirt wird. Bei der Verdunstung der Flüssigkeit wird davon noch etwas mehr gebildet und gefällt, was man abscheidet und darauf die Flüssigkeit in einer Verdunstungsglocke über Schwefelsäure verdunsten lässt. Das Salz schiesst dann in zusammengruppirten Prismen oder in perlmutterglänzenden rhomboïdalen Tafeln an. Es erweicht bei + 190° und schmilzt bei + 200° unter Entwickelung von Alkohol- und Aetherdämpfen. 100 Theile Wasser lösen 38,12 Theile von dem Salz bei + 23° auf, und beim Kochen 127,64 Theile. In wasserfreiem Alkohol ist es unlöslich, von 95 procentigem Alkohol wird es aber ein wenig aufgelöst. Das krystallisirte Salz enthält 7 Proc. Wasser.

*Weinsaure Aethyloxyd-Kalkerde*, $\dot{Ca}\ddot{\overline{T}} + \dot{Ae}\ddot{\overline{T}} + 5\dot{H}$, krystallisirt in langen, platten rechtwinkeligen Prismen, schmilzt bei + 100° in ihrem Krystallwasser, welches allmälig wegdunstet und das Salz trocken zurücklässt; bei + 210° schmilzt sie auf's Neue, und fängt bei + 215° an zersetzt zu werden.

*Weinsaures Aethyloxyd-Zinkoxyd*, $\dot{Zn}\ddot{\overline{T}} + \dot{Ae}\ddot{\overline{T}} + x\dot{H}$, schiesst in rechtwinkeligen, sehr fettig anzufühlenden, prismatischen Krystallen an.

*Weinsaures Aethyloxyd-Kupferoxyd*, $\dot{Cu}\ddot{\overline{T}} + \dot{Ae}\ddot{\overline{T}} + 6\dot{H}$, krystallisirt in blauen, seideglänzenden Nadeln an, die in der Luft verwittern.

*Weinsaures Aethyloxyd-Bleioxyd*, $\dot{Pb}\ddot{\overline{T}} + \dot{Ae}\ddot{\overline{T}}$, ist schwerlöslich in Wasser, und fällt aus einem Gemisch von essigsaurem Bleioxyd mit saurem weinsauren Aethyloxyd in kleinen, weissen, perlmutterglänzenden Krystallnadeln nieder.

*Weinsaures Aethyloxyd-Silberoxyd*, $\dot{Ag}\ddot{\overline{T}} + \dot{Ae}\ddot{\overline{T}}$, fällt durch doppelte Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds mit dem Kalisalz nieder in feinen, kleinen Nadeln, die sich allmälig absetzen und in der Mitte dicker erscheinen. Durch Sonnenlicht wird es zuerst roth und darauf schwarz. In kaltem Wasser ist es wenig löslich. Bei + 100° wird es zersetzt, und liefert dabei, sowohl trocken, wie unter Wasser, reducirtes Silber, erträgt aber + 50° ohne verändert zu werden.

*Traubensaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\,{}^{4}_{4}\ddot{\ddot{U}} + \dot{H}^{2}\,{}^{4}_{4}\ddot{\ddot{U}}$ *), Aethertraubensäure, wird nur in Verbindung mit wasserhaltiger Traubensäure oder anderen traubensauren Salzen erhalten. Es ist von Guerin-Vary entdeckt und beschrieben worden. Es wird vollkommen auf dieselbe Weise bereitet, wie das vorhergehende, schiesst auch in damit gleichen Krystallen an, die Endflächen stehen jedoch bei der Traubensäure-Verbindung schiefer. Im Uebrigen sind alle chemischen Verhältnisse damit gleich. In der Zusammensetzung besteht jedoch der Unterschied, dass die zwei Atome Wasser, welche die krystallisirte Traubensäure enthält, auch in die Krystalle des zwelfach-traubensauren Aethyloxyds eingehen, wie folgende Analyse von Guerin-Vary zeigt:

| | Gefunden. | Berechnet. | Atome. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 38,77 | 12 | 38,95 |
| Wasserstoff | 5,91 | 22 | 5,83 |
| Sauerstoff | 55,32 | 13 | 55,22 |

Folgendes zeigt die Atomvertheilung:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 2 Atome Traubensäure | = | 8C + 8H + 10O |
| 2 Atome Wasser | = | 4H + 2O |
| 1 At. zweifach-traubens. Aethyloxyd | = | 12C + 22H + 13O |

Sein Atom wiegt 2354,53, ohne Wasser aber als Aethertraubensäure betrachtet, hat es das Atomgewicht der Aetherweinsäure = 2129,572.

Mit anderen Basen bildet es Doppelsalze, wobei die 2 Atome Wasser durch 1 Atom Basis ausgetrieben werden. Das Verhalten dieser Salze in erhöhter Temperatur, zu Wasser, Alkohol, Hydraten der Basen, u. s. w. ist ganz dasselbe, wie das der weinsauren Aethyloxyd-Doppelsalze. Diese Salze enthalten Krystallwasser, bisweilen mit dem der weinsauren Doppelsalze gleich, bisweilen in einem anderen Verhältniss, aber dieses Wasser verlieren sie im luftleeren Raum über Schwefelsäure.

*Traubensaures Aethyloxyd-Kali*, $\dot{K}\ddot{\ddot{U}} + \dot{A}e\ddot{\ddot{U}} + 2\dot{\dot{H}}$,

*) Die Formel der Traubensäure, welche sonst gleich mit der der Weinsäure ist, kann zu ihrer Unterscheidung mit ${}^{4}_{4}\ddot{\ddot{U}}$, von Acidum uvicum abgeleitet, bezeichnet werden.

krystallysirt in quadratischen, an den Enden schief abgestumpften Prismen, deren Endflächen einen grösseren Glanz haben als die Seitenflächen. Es enthält 7⅔ Procent Krystallwasser.

*Traubensaure Aethyloxyd-Barylerde*, $\dot{\text{Ba}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{\text{U}}} + \dot{\text{Ae}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{\text{U}}} + 2\dot{\text{H}}$, krystallisirt in Warzen, die aus feinen Prismen zusammengewachsen sind, und ist in Alkohol unlöslich.

*Traubensaures Aethyloxyd-Silberoxyd*, $\dot{\text{Ag}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{\text{U}}} + \dot{\text{Ae}}\,\overset{\cdot\cdot}{\overset{\cdots}{\text{U}}}$, gleicht in Allem dem entsprechenden weinsauren Salz.

*Brenzweinsaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{\text{Ae}}\;{}^{5}_{6}\text{p}\overset{\cdots}{\text{T}}$, ist von Gruner entdeckt und beschrieben, von Malaguti aber genauer untersucht worden. Es wird erhalten, wenn man 2 Theile Brenzweinsäure, 4 Theile Alkohol von 0,82 specif. Gewicht und 1 Theil Salzsäure vermischt und auf die Weise destillirt, dass das Destillat mehrere Male zurückgegossen wird. Am Ende wird der dunkelgefärbte Rückstand mit Wasser vermischt, welches den Aether ausfällt, der mit Wasser gewaschen und hierauf über Bleioxyd destillirt wird. Es bildet ein farbenloses Liquidum, riecht nach Calmus, schmeckt scharf und bitter, hat bei + 18°,5 ein spec. Gewicht = 1,016, kocht bei + 218° bei 0m,758 Druck, aber mit steigendem Siedepunkte, wobei ein Theil zersetzt wird, ist wenig in Wasser löslich, wird aber in allen Verhältnissen von Alkohol und Aether aufgelöst, lässt sich nicht entzünden, wird durch Ammoniakgas und Chlorgas nicht zersetzt. Bei langer Berührung mit Wasser wird es, so wie auch von Alkali zersetzt, und dabei bilden sich Alkohol und Brenzweinsäure. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird es in der Kälte unverändert aufgelöst, durch beide aber beim Erhitzen zersetzt. Salpetersäure löst es nicht, zersetzt es aber in der Wärme. Malaguti fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,43 | 9 | 57,91 |
| Wasserstoff | 8,67 | 16 | 8,31 |
| Sauerstoff | 33,90 | 4 | 33,78 |

Die Atome sind auf folgende Weise zusammengepart:

1 Atom Aethyloxyd $= 4\text{C} + 10\text{H} + \text{O}$

1 Atom Brenzweinsäure $= 5\text{C} + 6\text{H} + 3\text{O}$

1 At. brenzweins. Aethyloxyd $= 9\text{C} + 16\text{H} + 4\text{O}$

Sein Atom wiegt = 1167,760.

*Citronensaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\ {}^{4}_{4}\ddot{\ddot{C}}$, Citronenäther, ist von Thénard entdeckt, von Malaguti genauer untersucht worden. Seine Bereitungsmethode ist folgende: 90 Th. krystallisirte Citronensäure, 110 Th. Alkohol von 0,814 specif. Gewicht und 50 Th. concentrirte Schwefelsäure werden mit einander auf die Weise vermischt, dass die Schwefelsäure in kleinen Portionen hinzukommt, und das Gemisch destillirt, bis ungefähr ⅓ des Alkohols übergegangen ist, und das Aethyloxyd mitzufolgen anfängt. Dem erkalteten Rückstand in der Retorte wird sein doppeltes Volum Wasser beigemischt, wobei der Aether in Gestalt eines ölartigen Körpers, der zu Boden sinkt, abgeschieden wird. Man schüttelt ihn wiederholt mit Wasser, bis dieses davon nicht mehr sauer wird und beim Verdunsten keinen Rückstand mehr zurücklässt. Der Aether ist gefärbt. Man löst ihn in Alkohol, digerirt die Lösung mit Blutlaugenkohle, bis sie beinahe farblos geworden, worauf man sie filtrirt, verdunstet und zuletzt im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Von ½ Pfund Citronensäure erhält man ungefähr 15 Grammen citronensaures Aethyloxyd.

Dieser Körper hat folgende Eigenschaften: Er ist ein gelbliches klares Oel, riecht dem Baumöl ähnlich, schmeckt unangenehm und bitter. Sein specif. Gewicht = 1,142 bei + 21°. Er kann verflüchtigt werden, aber sein Siedepunkt ist seinem Zersetzungspunkte so nahe, dass der grösste Theil dabei zerstört wird. Er kann entzündet werden und brennt. Bei + 120° fängt er an trübe und gefärbt zu werden, bei + 270° wird er roth, bei + 283° geräth er ins Kochen, und liefert Citronenäther, einen braunen ölartigen Körper, wasserhaltigen Alkohol, brennbare Gase und in der Retorte bleibt Kohle zurück. Von Wasser wird er wenig aufgelöst, von Alkohol aber, auch schwächerem, und von Aether wird er aufgelöst. Seine Lösung in Wasser wird allmälig, besonders unter Beihülfe von Wärme, in Alkohol und Citronensäure zersetzt. Von Alkalien wird er in Alkohol und citronensaures Alkali zersetzt. Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser wirken anfänglich gar nicht darauf. Chlor wirkt nicht im Geringsten darauf ein, selbst bei + 115°, beim Aussetzen an das Sonnenlicht und bei mehrstündiger Berührung. Brom wird darin aufgelöst und kann davon wieder abdestillirt wer-

den, der Rückstand ist jedoch sauer. Auch Jod wird darin aufgelöst, aber es geht damit eine chemische Verbindung ein, es kann davon nicht abdestillirt und durch Wasser, Alkohol oder Aether abgeschieden werden. Kalte Salpetersäure zieht das citronensaure Aethyloxyd mit Zurücklassung von Jod aus. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wird das citronensaure Aethyloxyd aufgelöst und durch Wasser unverändert daraus wieder gefällt. Unter Beihülfe von Wärme wird es zersetzt. Aus der rothen Lösung in Schwefelsäure fängt bei $+70^0$ Alkohol und Aethyloxyd wegzugehen an, worauf eine zähe, durchscheinende, rothe, in Wasser lösliche Masse zurückbleibt. Die Salpetersäure bildet nach langem Kochen Oxalsäure, und die kaum gelbliche Flüssigkeit wird beim Sättigen mit Ammoniak roth. Salzsäure entwickelt beim Kochen Aethylchlorür und ein wenig Alkohol. Der Rückstand enthält keine Spur von Citronenaether mehr. Kalium entwickelt daraus für einen Augenblick ein Gas, und wirkt dann darauf nicht mehr. Das citronensaure Aethyloxyd fand er zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 51,05 | 8 | 51,00 |
| Wasserstoff | 7,29 | 14 | 7,29 |
| Sauerstoff | 41,66 | 5 | 41,71 |

Es besteht also aus:

1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$
1 Atom Citronensäure $= 4C + 4H + 4O$

1 At. citronens. Aethyloxyd $= 8C + 14H + 5O$

Sein Atom wiegt 1198,853 und es besteht aus 39,05 Aethyloxyd und 60,95 Citronensäure. Mit dem Aethyloxyd konnten keine Verbindungen der Citronensäure hervorgebracht werden, die anderen ihrer Sättigungscapacitäten, wie z. B. $C^6 H^6 O^6$, entsprechen.

*Brenzcitronensaures Aethyloxyd*, $\overset{4}{_{10}}\dot{A}e\ \overset{5}{_{4}}p\ddot{\bar{C}}$, ist von Malaguti entdeckt, bis jetzt aber wenig untersucht worden. Man erhält es durch Destillation eines Gemisches von Alkohol, Salzsäure und Brenzcitronensäure, bis ein Theil des Alkohols übergegangen ist, und durch 5 Mal wiederholte Cohobation. Der Rückstand in der Retorte enthält den Aether, welchen man daraus mit Wasser ausfällt, durch einige Male



wiederhohltes Waschen mit Wasser von freier Säure befreit und im luftleeren Raume über Schwefelsänre trocknet. Es ist ein farbenloses, ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser, riecht nach Calmus, schmeckt durchdringend bitter, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,040 bei + 18°,5, kocht unter $0^m,758$ Druck bei + 225°, welcher Kochpunkt sehr bald steigt, lässt sich nicht entzünden, wird nicht von Ammoniak aufgenommen, auch nicht von Säuren aufgelöst, ausgenommen Schwefelsäure, welche es in der Wärme zersetzt. Chlor wirkt nicht darauf. Es ist flüchtig, bei der Destillation wird aber viel davon zersetzt. Das Ueberdestillirte ist rein. Durch Wasser wird es allmälig zersetzt, so wie auch durch Alkali, in Alkohol und Brenzcitronensäure. Nach Malaguti's Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 58,44 | 9 | 58,53 |
| Wasserstoff | 7,66 | 14 | 7,43 |
| Sauerstoff | 33,90 | 4 | 34,04 |

Auf folgende Weise zusammen gepaart:

1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$

1 At. Brenzcitronensäure $= 5C + 4H + 3O$

1 At. Brenzcitronens. Aethyloxyd $= 9C + 14H + 4O$

Sein Atom wiegt = 1175,290.

*Aepfelsaures Aethyloxyd* ist von Thénard entdeckt worden. Es wird wie das citronensaure Aethyloxyd bereitet und gleicht diesem in Betreff seiner Eigenschaften, ist aber nicht weiter untersucht worden.

*Benzoësaures Aethyloxyd*, $\overset{4}{_{10}\dot{A}e}\ \overset{14}{_{10}\overline{B}z}$, Benzoëaether, ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält ihn, indem man ein Gemenge von 4 Th. Alkohol von 0,83, 2 Th. Benzoësäure und 1 Th. concentrirte Salzsäure bis zu $^1/_3$ abdestillirt. Das Ueberdestillirte ist Alkohol mit etwas Salzsäure, woraus sich durch Wasser eine kleine Menge Aether abscheiden lässt. Die Hauptmenge davon liegt zu Boden in der Retorte. Wenn man das Destillat mehrere Male wieder in die Retorte zurückgiesst und von Neuem abdestillirt, so lässt sich fast alle angewandte Benzoësäure in Aether umwandeln. Man giesst die saure Flüssigkeit von dem Aether in der Retorte ab, wäscht ihn mit etwas Wasser, und kocht ihn darauf mit Bleioxyd, bis ein eingebrachtes Thermometer

+ 209° anzeigt, was der Kochpunkt des reinen Aethers ist. Man erhält es auch, wenn Chlorbenzoyl, Th. VI. S. 199, mit wasserfreiem Alkohol vermischt wird in dem Verhältniss, dass 2 Atome Alkohol auf 1 Atom Chlorbenzoyl kommen. Das Gemisch erhitzt sich, der Alkohol wird zersetzt, das Benzoyl oxydirt sich zu Benzoësäure und das Chlor vereinigt sich mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoffsäure, während das neugebildete Aethyloxyd mit der Benzoësäure zusammentritt; es entsteht hierbei nichts Anderes. Hat man einen kleinen Ueberschuss von Alkohol zugesetzt, so bleiben die Producte darin gelöst. Wasser fällt dann das benzoësaure Aethyloxyd aus, welches jedenfalls durch Waschen mit Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit werden muss.

Er ist farblos, etwas dickflüssig, wie Oel, hat einen schwachen Geruch und stechenden Geschmack, und bei + 10°,5 ein spec. Gewicht von 1,0539. Er destillirt unzersetzt über, brennt mit leuchtender, rusender Flamme, ist in kaltem Wasser unlöslich, aber etwas auflöslich in warmem, und in allen Verhältnissen in Alkohol, woraus er durch Wasser gefällt wird. Er löst Benzoësäure auf und gesteht dann unter + 21°. Mit Kalilauge lange in Berührung gelassen, zersetzt er sich und verwandelt sich in Benzoësäure und Alkohol. Er enthält keine Spur von Salzsäure.

Diese Aetherart ist von Dumas und Boullay, so wie von Liebig und Wöhler mit folgenden Resultaten analysirt worden:

| | D. u. B. | L. u. W. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,32 | 72,53 | 18 | 72,37 |
| Wasserstoff | 7,87 | 6,69 | 20 | 6,56 |
| Sauerstoff | 19,10 | 20,78 | 4 | 21,07 |

Die Atome sind darin auf folgende Weise vertheilt:

1 Atom Aethyloxyd = 4C + 10H + O
1 Atom Benzoësäure = 14C + 10H + 3O

1 At. benzoësaures Aethyloxyd = 18C + 20H + 4O

Sein Atom wiegt 1900,67 und es besteht aus 24,63 Aethyloxyd und 75,37 Benzoësäure. In Gasform wird es ausgemacht von:



| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Aethyloxydgas | = | 2,5809 |
| 1 Vol. gasförmiger Benzoësäure *) | = | 7,8975 |
| vereinigt ohne Verdichtung zu 2 Vol. benzoësaurem Aethyloxyd | = | 10,4784 |

Ein Volum muss also $\frac{10,4784}{2} = 5,2392$ wiegen, was allerdings etwas von dem gefundenen 5,407 abweicht, aber bei einem so wenig flüchtigen Körper, wie dieser, nicht zu verwundern ist.

*Bernsteinsaures Aethyloxyd*, $^{4}_{10}\dot{A}e\ ^{4}_{4}\bar{S}u$, ist von Felix D'Arcet entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol und 5 Th. concentrirter Salzsäure zusammen destillirt, und das Ueberdestillirte mehrere Male in die Retorte zurückgiesst. In der Retorte bleibt eine ölartige, stark braun gefärbte Flüssigkeit, woraus das bernsteinsaure Aethyloxyd durch Wasser ausgefällt wird. Nach mehrmaligem Auswaschen mit kaltem Wasser erhitzt man es in einer Retorte mit Tubulus, durch welchen ein Thermometer eingesetzt ist, so lange, bis der Siedepunkt nicht

*) Das Gewicht der gasförmigen Benzoësäure wird, in Uebereinstimmung mit der bereits bei einigen andern Körpern angeführten Berechnungsweise, auf folgende Weise berechnet:

| | | |
|---|---|---|
| 14 Volumen gasförmiger Kohlenstoff | = | 11,7992 |
| 10 Volumen Wasserstoffgas | = | 0,6880 |
| 3 Volumen Sauerstoffgas | = | 3,3078 |
| Verdichtet zu 2 Volumen Benzoësäure | = | 15,7950 |

Folglich wiegt ein Volum $\frac{15,7950}{2} = 7,8975$. Die 27 einfachen Volumen der Benzoësäure haben sich zu 2 verdichtet, und die Säure enthält, gleich wie die Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ihr 1½ faches Volumen Sauerstoffgas, d. h. 2 Volumen des Radicals der Säure haben sich mit 3 Volumen Sauerstoffgas verbunden, die sich von 5 zu 2 Volumen verdichtet haben. Hiernach kann man vermuthen, dass die rationelle Formel der Benzoësäure $= 2C^7H^5 + 3O$ ist. In der wasserhaltigen Benzoësäure ist das Aethyloxyd gegen ein gleiches Volumen Wasser vertauscht, denn

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Wassergas | = | 1,2402, |
| 1 Volum Benzoësäure | = | 7,8975 |
| geben 2 Vol. wasserhaltiger Benzoësäure | = | 9,1377 |

Die Hälfte hiervon beträgt 4,5688. Mitscherlich fand das Gewicht der gasförmigen Benzoësäure = 4,27, eine Abweichung, die zwar gross ist, die aber aus der Schwierigkeit des Versuchs leicht erklärlich wird.

mehr steigt. Darauf setzt man Bleioxyd zu, wechselt die Vorlage und destillirt den Aether darüber ab. Es bildet nun eine farblose, klare Flüssigkeit, die dem Benzoëäther nicht unähnlich riecht, und einen brennenden, zugleich säuerlichen Geschmack besitzt. Es fühlt sich fettig an, hat ein spec. Gewicht = 1,036 und kocht bei + 214°. Diese Aetherart wird, gleich wie die übrigen, durch Alkalien in Alkohol und Säure zersetzt. Sie absorbirt sehr langsam Chlorgas, unter dem Einfluss von Sonnenlicht aber sehr rasch, und dabei bildet sich Chlorwasserstoffsäuregas und eine gelbliche, zähe Masse, die mit Krystallen von Bernsteinsäure untermischt ist. Dieser zähe Körper ist nicht genauer untersucht worden und es ist von ihm nur bekannt, dass er mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung bildet. Wird bernsteinsaures Aethyloxyd trocknem Ammoniakgas ausgesetzt, so wirken sie nicht auf einander, schüttelt man es aber mit flüssigem, kaustischen Ammoniak, so löst es sich allmälig darin auf, und nach einigen Stunden fällt ein krystallinisches Praecipitat daraus nieder, von dem D'Arcet vermuthet, dass es der Verbindung des oxalsauren Aethyloxyds mit Oxamid analog sei. D'Arcet hat das bernsteinsaure Aethyloxyd analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 55,70 | 8 | 55,66 |
| Wasserstoff | 8,51 | 14 | 7,95 |
| Sauerstoff | 35,79 | 4 | 36,39 |

Die Atome sind auf folgende Weise vertheilt:

1 Atom Aethyloxyd = 4C + 10H + O
1 Atom Bernsteinsäure = 4C + 4H + 3O

1 At. bernsteins. Aethyloxyd = 8C + 14H + 4O

Sein Atom wiegt 1098,86 und es besteht aus 42,603 Aethyloxyd und 57,397 Bernsteinsäure. D'Arcet fand das spec. Gewicht des Gases = 6,22. Es scheint demnach zu bestehen aus:

1 Volum Aethyloxyd = 2,5809
1 Volum Bernsteinsäure *) = 3,4771

Verdichtet zu 1 Vol. bernsteins. Aethyloxyd = 6,0580

*) Nach einer gleichen Berechnung, wie bei der Benzoësäure:

*Chinasaures Aethyloxyd.* Man weiss nur, dass es existirt, es ist von Henry und Plisson dargestellt worden, die es in fester Form erhielten.

*Talgsaures Aethyloxyd,* $2({}_{10}^{4}\dot{A}e) + {}_{134}^{70}\ddot{\bar{S}}t$, ist von Lassaigne entdeckt worden und wird erhalten, wenn man 1 Theil Talgsäure, 4 Th. 90 proc. Alkohols und 4 Th. concentrirter Schwefelsäure zusammen 20 bis 25 Minuten lang kocht. Der neu gebildete Aether scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und erstarrt während dem Erkalten. Man schüttelt ihn mit warmem Wasser von + 50 bis 60° und wechselt dieses so oft, als es noch die Eigenschaft erhält, Lakmus zu röthen. Dieser Aether ist fest, weissem Wachs ähnlich, riecht schwach ätherartig, ist geschmacklos und vollkommen neutral. Er schmilzt bei + 27°, kocht bei + 165° und destillirt grösstentheils unverändert über, während ein wenig Kohle in der Retorte zurückbleibt. Wasser wirkt darauf nicht, selbst nicht beim Kochen. Von Alkohol wird er aufgelöst und krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung in feinen, seideglänzenden Nadeln, in der Art, dass die Flüssigkeit dadurch zuweilen zu einer Masse erstarrt. Durch Kochen mit Alkalien liefert er Alkohol und ein talgsaures Salz. Er besteht, gleichwie die stearinsauren Salze, aus 2 Atomen Basis und 1 Atom Säure, und enthält in 100 Theilen 22,28 Aethyloxyd und 87,72 Talgsäure.

Es ist ein Talg, welcher statt des Glycerins eine andere Basis enthält. Wahrscheinlich bildet es auch mit anderen stearinsauren Salzen Doppelsalze, gleichwie das talgsaure Glycerin.

*Margarinsaures Aethyloxyd,* ist auf gleiche Weise von Laurent hervorgebracht worden, welcher jedoch die Salzsäure als katalysirenden Körper anwandte. Es ist fest, krystallisirt in langen, perlmutterglänzenden, vierseitigen Nadeln, die durch die Wärme der Hand schmelzen. Es kann unver-

---

| | |
|---|---|
| 4 Volumen Kohlengas | = 3,3712 |
| 4 Volumen Wasserstoffgas | = 0,2752 |
| 3 Volumen Sauerstoffgas | = 3,3078 |
| 2 Volumen Bernsteinsäure | = 6,9542 |

Die Hälfte davon ist = 3,4771. Auch diese Säure enthält 1½ Volumen Sauerstoffgas, und besteht also wahrscheinlich aus $2C^2H^2 + 3O$.

ändert destillirt werden. Von wässrigen alkalischen Lösungen wird es nicht zersetzt.

*Oelsaures Aethyloxyd*, wird auf dieselbe Weise erhalten. Es bildet eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,871 spec. Gewicht bei + 18°, welche die Eigenschaft der übrigen, mit fetten Säuren gebildeten Aetherarten theilt, durch in Wasser gelöste Alkalien nicht zersetzt zu werden. Es besteht aus 2 Atomen Aethyloxyd und 1 Atom Oelsäure. Laurent hat sich desselben als eines nicht erstarrenden Oels zum Schmieren von Uhrwerken bedient, es soll dazu aber etwas zu dünnflüssig seyn. Durch Zusatz von etwas margarinsaurem Aethyloxyd könnte diesem Uebelstande abgeholfen werden.

*Elaïdinsaures Aethyloxyd* wird auf gleiche Weise hervorgebracht. Es bildet eine ölartige, etwas gelbliche Flüssigkeit, die durch Behandlung mit Chlorcalcium und Umdestillirung farblos wird. Es hat keinen Geruch, kocht bei + 370° und destillirt unverändert über. Sein spec. Gewicht ist 0,868 bei + 18°. Es ist unlöslich in Wasser, bedarf sein achtfaches Volum Alkohol zu seiner Auflösung und mischt sich mit Aether in allen Verhältnissen. Es brennt wie ein fettes Oel. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, und durch in Wasser aufgelöste Alkalien nicht zersetzt. Laurent fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 77,18 | 39 | 77,32 |
| Wasserstoff | 12,36 | 76 | 12,29 |
| Sauerstoff | 10,46 | 4 | 10,39 |

Durch eine Analyse der Elaïdinsäure, deren Zusammensetzung vorher nicht bekannt war, fand er für diese Säure $= C^{35} H^{66} O^{3}$; die freie Säure enthält ein Atom Wasser, welches hier durch 1 Atom Aethyloxyd ersetzt wird. Es besteht demnach aus:

| | |
|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | $= 4C + 10H + O$ |
| 1 Atom Elaïdinsäure | $= 35C + 66H + 3O$ |
| 1 At. elaïdins. Aethyloxyd | $= 39C + 76H + 4O$ |

Bei einer Analyse der Oelsäure ermittelte er, dass die Zusammensetzung, die bisher aus Chevreul's Resultat berechnet worden war, den Wasserstoffgehalt zu hoch gibt. Er

Er fand, dass die Oelsäure aus $C^{70} H^{132} O^{5}$ besteht. Stellen wir darnach die Formel zu $2 C^{35} H^{66} + 5 O$, so zeigt es sich, dass die Oelsäure und Elaïdinsäure dasselbe Radical enthalten und dass die Oelsäure sich zu der Elaïdinsäure verhält, wie die Talgsäure zur Margarinsäure und wie die Unterschwefelsäure zur Schwefelsäure. Dieses Verhalten erklärt die von Laurent gemachte Beobachtung, dass, wenn ölsaures Aethyloxyd mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber übergossen und 24 Stunden damit in Berührung gelassen wird, es sich in elaïdinsaures Aethyloxyd verwandelt. Dabei nimmt 1 At. ölsaures Aethyloxyd $= 2 C^{4} H^{10} O + (2 C^{35} H^{60} + 5 O)$ ein Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 Atome elaïdinsaures Aethyloxyd.

*Oenanthsaures Aethyloxyd*, $\overset{4}{\underset{10}{\dot{A}}}e \overset{14}{\underset{26}{\dot{O}}}e$, ist die von Liebig und Pelouze im Wein endeckte Aetherart, die den Geruch verursacht, durch welchen man in einer leeren Bouteille erkennen kann, dass Wein darin gewesen ist. Dieser Geruch kann nicht von Alkohol mit Wasser hervorgebracht werden, ein solches Gemisch bekommt ihn aber durch eine geringe Spur von dieser Aetherart. — Er wird erhalten, wenn man die Weinhefe mit ihrem halben Volum Wassers vermischt und destillirt, eine Operation, die in Frankreich im Grossen ausgeführt wird, um die Weinhefen zu Gute zu machen. Man bekommt dann einen Spiritus von 0,96 specif. Gewicht, der aufs Neue destillirt wird, um ihn von 0,917 zu erhalten. Wenn gegen das Ende das Uebergehende ein specif. Gewicht von 0,96 hat, so fängt ein Fuselöl an das Destillat milchig zu trüben. Dieses Oel ist das oenanthsaure Aethyloxyd, welches dann aufgesammelt wird. Nach Versuchen im Grossen von Deschamps liefern 10000 Theile des rohen Spiritus von 0,96 bei dem Umdestilliren 1 Theil dieser Aetherart. Darnach hat man berechnet, dass der Wein nicht mehr als 1/40000 davon enthalte. Der abgeschiedene Aether enthält gewöhnlich freie Oenanthsäure und ist grün von oenanthsaurem Kupferoxyd. Hiervon wird er durch Schütteln mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befreit, womit er sich zu einer milchigen Flüssigkeit mischt, die sich nicht eher scheidet, als bis sie erwärmt wird; dann schwimmt der Aether oben auf und wird abgenommen. Er wird nun, um ihn von Alkohol und Wasser zu befreien, auf Chlorcalcium in so

grossen Stücken gegossen, dass diese durch die ganze Flüssigkeit reichen. Der davon abgegossene Aether ist nun rein.

Er bildet eine farbenlose, dünne Flüssigkeit, die einen starken, in der Nähe betäubenden Weingeruch, und einen scharfen, unangenehmen Geschmack besitzt. Sein specif. Gewicht ist 0,862, sein Siedepunkt fällt zwischen + 225° und + 230°. Er kann unverändert destillirt werden, und hat in Gasform ein specif. Gewicht = 10,508. Bei der Destillation mit Wasser gehen mit jedem Pfund Wasser 6 Grammen Aether über. In Wasser ist er unlöslich, aber löslich in Aether und Alkohol. Kohlensaure Alkalien wirken nicht darauf, durch kaustische Alkalien wird er aber in Oenanthsäure und Alkohol zersetzt. Ammoniak macht davon eine Ausnahme, indem es weder in flüssiger noch in Gasform darauf einwirkt. Diese Aetherart fanden sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,50 | 18 | 72,39 |
| Wasserstoff | 11,86 | 36 | 11,82 |
| Sauerstoff | 15,64 | 3 | 15,79 |

Die Atome sind darin auf folgende Weise vertheilt:

1 Atom Aethyloxyd = 4C + 10H + O
1 Atom Oenanthsäure = 14C + 26H + 2O

1 At. oenanthsaures Aethyloxyd = 18C + 36H + 3O

Sein Atom wiegt 1900,50, und es enthält 24,63 Procent Aethyloxyd und 75,37 Procent Oenanthsäure. In Gasform besteht es aus:

1 Volum Aethyloxydgas = 2,5809
1 Vol. gasförmiger Oenanthsäure *) = 7,8956

Verdichtet zu 1 Vol. oenanths. Aethyloxyd = 10,4765

*) Die Berechnung des Gewichts der Oenanthsäure in Gasform ist folgende:

14 Volumen gasförmigen Kohlenstoffs = 11,7992
26 Volumen Wasserstoffgas = 1,7888
2 Volumen Sauerstoffgas = 2,2032

2 Volumen Oenanthsäure = 15,7912

Ein Volumen wiegt dann 7,8956. Diese Säure enthält also 1 Volum Sauerstoffgas und vermuthlich 1 Volum Radical verbunden von 2 zu 1. Hieraus ist der bei der Beschreibung der Säure angeführte Schluss gezogen, dass die Säure aus 2 Atomen Radical und 2 Atomen Sauerstoff bestehe.

Dieses Gas ist merkwürdig wegen der grossen Anzahl von 57 einfachen Volumen, die darin zu 1 Volum verdichtet sind.

*Schleimsaures Aethyloxyd*, ${}_{10}^{4}Ae\ {}_{5}^{6}\ddot{\dddot{M}}u$, Schleimsäureaether, ist von Malaguti entdeckt und beschrieben worden. Man vermischt 1 Theil Schleimsäure mit 4 Th. Schwefelsäure und erhitzt gelinde, wobei sich die Säure mit rother Farbe auflöst, die allmälig in schön Carmoisinroth und zuletzt in Schwarz übergeht. Dann wird das Gemisch von der Kapelle entfernt, das Gefäss verschlossen, erkalten gelassen, und mit 4 Th. Alkohol von 0,814 vermischt, ohne durch künstliche Abkühlung die Wärme abzuleiten, die durch die Vermischung entsteht. Nach 24 Stunden findet man die Masse zu einem Haufwerk von kleinen, schmutzig weissen Krystallen erstarrt. Man rührt diese mit sehr wenig Alkohol an, und lässt sie auf einem Filtrum abtropfen. Um die erhaltenen Krystalle zu reinigen, löst man sie in kochendem Alkohol bis zur Sättigung auf, worauf sie beim Erkalten reiner daraus anschiessen; aber dieses muss mehrere Male wiederholt werden. Diese Krystalle sind schleimsaures Aethyloxyd. Sie bilden vierseitige Prismen, die an den Enden quer abgestumpft, vollkommen farblos und durchscheinend sind. Sie besitzen keinen Geruch, schmecken anfänglich nicht, hinterher aber bitter, ihr specif. Gewicht ist = 1,17 bei + 20°, schmelzen bei + 158° und erstarren bei + 135° wieder krystallinisch, werden dabei aber etwas verändert. Bei + 170° erleiden sie eine Zersetzung, wobei sie Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Brenzschleimsäure, Essigsäure, brennbare Gase liefern und in der Retorte Kohle zurücklassen. Diese krystallisirte Aetherart ist in kaltem Wasser etwas löslich, viel mehr aber in kochendem, woraus sie beim Erkalten in vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis anschiesst. Das specif. Gewicht dieser Krystalle ist 1,32 bei + 20°. 100 Theile Wasser lösen davon 2,27 Theile bei + 15° auf. Sie schmelzen bei + 158°, erstarren aber erst bei + 122°. Im Uebrigen verhalten sie sich den aus der Lösung in Alkohol angeschossenen ganz gleich. Malaguti scheint sie damit für identisch zu halten. Da aber derselbe Chemiker gefunden hat, dass die Schleimsäure 2 isomerische Modifica-

tionen bildet, von welchen die eine durch Auflösen in Alkohol hervorgebracht wird, so ist es vielleicht möglich, dass die aus Alkohol angeschossenen Krystalle diese Modification der Säure mit Aethyloxyd verbunden enthalten, und die aus kochendem Wasser angeschossenen die gewöhnliche Schleimsäure. Der Unterschied zwischen 1,17 und 1,32 specif. Gewicht ist zu gross, als dass er anders erklärt werden könnte, als durch eine wesentliche innere Ungleichheit. 1000 Th. Alkohol von 0,814 lösen bei + 15° nicht mehr, als 6,4 Th. von diesem Aether auf. In kochendem Alkohol aber ist er leichtlöslich. In Aether ist er unlöslich. Seine Auflösung in Wasser wird durch Hydrate von Basen zersetzt, wobei Alkohol und schleimsaure Salze gebildet werden. Trocknes Ammoniakgas wirkt nicht eher, als bei + 170° darauf ein; dann bilden sich Alkohol, kohlensaures Ammoniak, und ein gelbes, aromatisches, flüchtiges Oel, aber kein Gas. Ueber den geschmolzenen Aether geleitetes Chlorgas scheint nicht davon absorbirt zu werden, aber er erstarrt darauf klar, und ist in kaltem Alkohol leichtlöslich geworden, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht. Das schleimsaure Aethyloxyd fand er zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,61 | 10 | 45,61 |
| Wasserstoff | 6,78 | 18 | 6,69 |
| Sauerstoff | 47,61 | 8 | 47,70 |

Die Vertheilung der Atome ist folgende:

1 Atom wasserfreie Schleimsäure = 6C + 8H + 7O
1 Atom Aethyloxyd = 4C + 10H + O
1 Atom schleimsaures Aethyloxyd = 10C + 18H + 8O

*Brenzschleimsaures Aethyloxyd*, $^{4}_{10}\dot{A}e\ ^{10}_{6}p\ddot{M}u$, gleichfalls von Malaguti entdeckt, wird auf folgende Weise erhalten: Man destillirt ein Gemisch von 10 Theilen Brenzschleimsäure, 20 Th. Alkohol von 0,814 specif. Gewicht und 5 Th. concentrirter Salzsäure, bis die Hälfte übergegangen ist, worauf das Destillat zurückgegossen und wieder überdestillirt wird, was noch 4 oder 5 mal zu wiederholen ist, da der Aether sich nur langsam bildet. Das letzte Mal wird die Destillation so lange fortgesetzt, bis das Uebergehende gefärbt erscheint. Dann mischt man das Destillat mit Wasser, wobei ein ölartiger Körper abgeschieden wird, der innerhalb weniger

Minuten zu einer Masse von 4-, 6- bis 8seitigen Blättern erstarrt. Diese Blätter werden auf einem Filtrum mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und für sich umdestillirt, so lange sie noch einen Rückstand hinterlassen, indem man bei jeder dieser Destillationen das wässrige Product aus dem Retortenhalse nimmt, welches sich darin ansetzt, bevor der Aether zu kochen anfängt. Diese wiederholten Destillationen sind jedoch nicht öfterer nöthig, wenn man nicht ein absolut reines Product zu haben wünscht. Dieser Aether hat folgende Eigenschaften: Er bildet farblose, durchscheinende, 4- bis 6seitige Blätter, die ein Prisma mit rhomboïdaler Basis bezeichnen, fühlt sich fettig an, besitzt einen Geruch, der zwischen den von benzoësaurem Methyloxyd und Naphthalin fällt, bringt auf der Zunge zuerst ein Gefühl von Kälte, dann aber einen stechend bitteren Geschmack hervor, und hinterlässt den Nachgeschmack eines Gemisches von Anis und Campher. Sein specif. Gewicht ist 1,297 bei + 20°. Er schmilzt bei + 34°, kocht zwischen + 208° und + 210° bei $0^m,756$ Druck und destillirt ohne Rückstand über. Sein Gas hat ein specif. Gewicht = 4,859. In Wasser ist er wenig löslich, in Alkohol und Aether löst er sich aber in allen Verhältnissen. In der Lichtflamme lässt er sich entzünden. Bei längerer Aufbewahrung fängt er an sich zu färben und hinterlässt dann bei der Umdestillirung einen Rückstand. Ammoniakgas wirkt nicht darauf. Die Hydrate der stärkeren Salzbasen entwickeln daraus Alkohol beim Kochen. Schwefelsäure löst ihn unverändert auf, in der Wärme wird er davon zersetzt. Salpetersäure macht ihn erst flüssig, dann wird er davon aufgelöst und zersetzt. Von Salzsäure wird er aufgelöst, ist diese Säure aber concentrirt, so wird der Aether dadurch beim Erwärmen zersetzt. Er besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,26 | 14 | 60,45 |
| Wasserstoff | 5,86 | 16 | 5,64 |
| Sauerstoff | 33,88 | 6 | 33,91 |

Die Bestandtheile sind darin auf folgende Weise zusammengepaart:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Brenzschleimsäure | = | 10C + 6H + 5O |
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 1 At. brenzschleims. Aethyloxyd | = | 14C + 16H + 6O |

Sein Atom wiegt 1769,95, und er besteht aus 35,96 Aethyloxyd und 64,04 Brenzschleimsäure. In Gasform besteht er aus:

1 Volum Aethyloxyd = 2,5809
1 Volum Brenzschleimsäure *) = 7,1759
Ohne Verdichtung vereinigt zu 2 Vol. ———
brenzschleimsaurem Aethyloxyd = 9,7568

Hieraus folgt, dass 1 Volum = 4,8784 wiegt.

Unter dem Namen *Éther chloro-pyromucique* hat Malaguti einen ätherartigen Körper beschrieben, welcher erhalten wird, wenn man wohl getrocknete Krystalle von Brenzschleimsäure-Aether einem Strom von getrocknetem Chlorgas so lange aussetzt, als sich die Masse noch zu erwärmen fortfährt, zum Beweis, dass noch Absorption von Chlor statt findet. Dann hat sie sich in ein gelbes, syrupdickes Liquidum verwandelt, welches überschüssiges Chlor absorbirt enthält, das daraus mit einem Luftstrom, den man vorher über Chlorcalcium oder durch concentrirte Schwefelsäure geleitet hat, ausgetrieben wird. Nach Abdunstung des Chlors ist es farblos. Dabei wird kein Salzsäuregas entwickelt, wenn das Wasser vollkommen abgehalten war, und das Gewicht des Aethers ist verdoppelt.

Es besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet ein farbloses, vollkommen durchsichtiges Liquidum von Syrupsconsistenz, einen eigenthümlichen, starken Geruch und einen im Anfange schwachen, hintennach aber intensiv bitteren, lange anhaltenden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist 1,496 bei + 19°,5. Es ist völlig neutral, nicht flüchtig, gibt bei der trockenen Destillation Salzsäuregas, verdickt sich und setzt Kohle ab. In der Luft saugt es Feuchtigkeit auf, und wird milchig, bekommt im luftleeren Raum über Schwefelsäure seine Durchsichtigkeit wieder, wobei jedoch ein wenig Salz-

*) Das specif. Gewicht dieser Säure in Gasform folgt aus folgender Berechnung:

10 Volumen Kohlengas = 8,4280
6 Vol. Wasserstoffgas = 0,4128
5 Vol. Sauerstoffgas = 5,5110
verdichtet zu 2 Vol. Brenzschleimsäuregas = 14,3518
woraus folgt, dass 1 Volum der Säure $\frac{14,3518}{2}$ = 7,1759 wiegt.

säuregas entwickelt wird. Aus diesem Grunde muss es vor feuchter Luft wohl geschützt werden. Mit Wasser bildet es ein milchiges Gemisch und wird zersetzt. Von Alkohol und Aether wird es unverändert aufgelöst. Wird es mit einer warmen und concentrirten Lösung von kaustischem Kali übergossen, so entsteht daraus ein weisses Coagulum. Wird es darauf mit Wasser vermischt und gekocht, so verschwindet das Coagulum unter reichlicher Entwickelung von Alkohol, woraus man erkennt, dass das Aethyloxyd darin nicht durch das Chlor zersetzt worden ist. Die Flüssigkeit ist roth und enthält Chlorkalium, aber keine Spur von brenzschleimsaurem Kali, woraus folgt, dass diese Säure zerstört worden ist. Wird diese Aetherart in wasserfreiem Alkohol, den man trocknes Ammoniakgas hat einsaugen lassen, aufgelöst, so erfolgt die Lösung unter Entwickelung von Wärme; die Alkohollösung enthält Chlorammonium und ein wenig Cyanammonium, es wird Kohle daraus gefällt, aber nichts Gasförmiges entwickelt. Malaguti hat diese Aetherart analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,11 | 14 | 30,22 |
| Wasserstoff | 2,77 | 16 | 2,81 |
| Sauerstoff | 17,29 | 6 | 16,97 |
| Chlor | 49,83 | 8 | 50,00 |

Sein Atom wiegt 3540,54. Malaguti stellt sich die Bestandtheile auf folgende Weise zusammengepaart vor:

1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$

1 Atom einer neuen Säure,
*acide chloropyromucique* $= 10C + 6H + 5O + 8Cl.$

1 At. *Éther chloropyromucique* $= 14C + 16H + 6O + 8Cl.$

Malaguti ist in dieser Beziehung Dumas's und Laurent's Beispiel gefolgt und nimmt die Gegenwart von Säuren an, die ein zusammengesetztes Radical von Kohlenstoff und Wasserstoff, verbunden zugleich mit Sauerstoff und Chlor enthalten. Gewöhnlich ist es jedoch der Fall, dass sich die Verbindungen nach einfacheren und mit unserer Erfahrung mehr vereinbaren Ansichten erklären lassen; so ist wenigstens das Verhältniss hier. Malaguti hat gezeigt, dass das Gewicht des Aethers durch die Aufnahme von Chlor verdoppelt werden muss und dass er 8 Atome Chlor enthalte:

diese wiegen 1770,6 oder beinahe genau so viel, wie 1 Atom Aether. Dies beweist auf das Genügendste, dass nichts aus der Verbindung abgeschieden worden ist. Aber **Malaguti** hat nicht bewiesen, dass der neue Körper wirklich eine chemische Verbindung ist, denn er kann eine Auflösung von einem neu gebildeten Körper in einem andern sein, die durch zweckmässige Mittel getrennt werden könnten. Die Einwirkung des Wassers so wie auch der concentrirten Kalilösung darauf scheint etwas der Art anzudeuten. Was diese abscheiden, hat **Malaguti** nicht untersucht. Dass die Kalilauge eine Aetherart abgeschieden hat, erhellet daraus, dass Alkohol entwickelt wird, während er beim Kochen von dem Kali aufgelöst wird. Diese Aetherart hätte verdient, genauer untersucht zu werden. — Bildet man sich eine Vorstellung über die Einwirkung des Chlors, so ist es aus dem vorhergehenden Versuch klar, dass sie nicht auf das Aethyloxyd erfolgt ist, sondern auf die Brenzschleimsäure, welche verschwunden ist. Der Einfluss von Ammoniak auf die Lösung des Aethers in wasserfreiem Alkohol deutet die Gegenwart von Chlorkohlenstoff an, bei dessen Zersetzung zu Chlorammonium entstanden sind Cyan und Kohlenstoff, vermuthlich verbunden mit dem Stickstoff von dem Ammoniak, welches den Wasserstoff zur Bildung von Cyanammonium hergegeben hat. Es versteht sich dann von selbst, dass dieser Chlorkohlenstoff von 4 Atomen CCl ausgemacht wird. Von der Säure bleibt dann übrig 6C + 6H + 5O, die Brenztraubensäure sind, und die Verbindung kann bestehend betrachtet werden aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 1 Atom Brenztraubensäure | = | 6C + 6H + 5O |
| 4 Atomen Chlorkohlenstoff CCl | = | 4C + 8Cl |
| | = | 14C + 16H + 6O + 8Cl |

Würde sie dann nicht als ein einfaches Gemisch von dem liquiden und aetherartigen Kohlenstoffchlorid mit Aether erkannt werden, sondern als eine chemische Verbindung derselben, so ist sie *Brenztraubensaures Aethyloxyd-Kohlenstoffchlorid*, $\overset{4}{_{10}}\dot{A}e\,\overset{6}{_{6}}p\dddot{U} + 4CCl$, analog den Verbindungen mit Chlorkohlenoxyd, die wir vorhin bei dem oxalsauren und kohlensauren Aethyloxyd kennen gelernt haben. —

***Camphersaures Aethyloxyd.*** **Malaguti** hat zwei Verbindungen des Aethyloxyds mit Camphersäure entdeckt, von denen die eine neutral, und die andere eine Verbindung der neutralen mit wasserhaltiger Camphersäure ist. Er hat darüber Folgendes angegeben.

*Zweifach-camphers. Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\ {}^{10}_{14}\ddot{C}a + \dot{H}\ {}^{10}_{14}\ddot{C}a$, wird erhalten, wenn man 2 Th. krystallisirter Camphersäure, 4 Th. wasserfreien Alkohols und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt, bis die Hälfte übergegangen ist, die man wieder zurückgiesst und noch einmal abdestillirt; dann wird der Rückstand in der Retorte mit Wasser vermischt, welches die neue Verbindung ausfällt, die sich sogleich zu einer syrupdicken Flüssigkeit vereinigt, und mehrere Male mit Wasser gewaschen wird. Aus der wasserfreien Camphersäure wird sie ganz gleich beschaffen erhalten. Bei + 15° hat sie die Consistenz von braunem Syrup, ist farblos, durchsichtig, riecht eigenthümlich und schmeckt schwach säuerlich. Ihr specif. Gewicht ist = 1,095 bei + 20°,5. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich. Bei + 196° fängt sie an zu kochen, aber der Kochpunkt erhöht sich dann, während eine Zersetzung vorgeht, es geht Wasser fort und dann kommt die neutrale Verbindung vermischt mit wasserfreier Camphersäure. Sie röthet ganz schwach das Lackmus. Von Alkalien wird sie aufgelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Wird die genau gesättigte Auflösung gekocht, so geht neutrales camphersaures Aethyloxyd mit den Dämpfen weg, während camphersaures Alkali in der Flüssigkeit gebildet wird. Durch lange fortgesetztes Kochen mit Wasser erleidet sie dieselbe Veränderung. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,00 | 24 | 66,18 |
| Wasserstoff | 8,62 | 38 | 8,55 |
| Sauerstoff | 25,38 | 7 | 25,27 |

Die Zusammenpaarung der Bestandtheile ist folgende:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 2 Atome Camphersäure | = | 20C + 28H + 6O |
| 1 At. zweifach-camphers. Aethyloxyd | = | 24C + 38H + 7O |

Das Atom wiegt = 2771,59. Das Atom der wasserhalti-

gen Verbindung ist = 2883,25. Wenn das Wasser in der letztgenannten Verbindung gegen eine Salzbasis vertauscht wird, so entstehen Doppelsalze, die am leichtesten neutral auf die Weise erhalten werden, dass das zweifach-camphersaure Aethyloxyd mit einer geringeren Menge der Hydrate behandelt wird, als zur Sättigung erfordert wird, indem der Ueberschuss ungelöst bleibt. Diese Salze sind wenig untersucht worden. Sie geben sich dadurch zu erkennen, dass Säuren daraus das zweifach-camphersaure Aethyloxyd in Gestalt einer syrupdicken Masse fällen. Kali, Natron, Ammoniak, Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul bilden damit in Wasser und Alkohol auflösliche Salze; die Thonerde, die Oxyde des Eisens, das Zinkoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd bilden unlösliche oder wenig lösliche Salze. Das Kupferoxydsalz, welches von dem Ammoniaksalze aus einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd gefällt wird, besteht nach Malaguti aus $2(\dot{A}e\,\dddot{C}a + \dot{C}u\,\dddot{C}a + 3\dot{H}) + \dot{C}u\,\dot{H}^2$, und ist deswegen den basischen Salzen analog, die durch Kali und Ammoniak aus schwefelsaurem Kupferoxyd geschieden werden, wenn man den Kupfergehalt nicht völlig ausfällt, im Fall nicht gerade ein solches darin eingemischt ist. Das Silbersalz fällt in gelatinösen Klumpen, gleichwie Thonerde, nieder, enthält kein chemisch gebundenes Wasser, erträgt + 100° ohne Zersetzung, schmilzt in höherer Temperatur, verkohlt und riecht dabei sehr angenehm. Es ist völlig neutral und wurde zur Analyse der Verbindung mit Kupferoxyd angewandt.

*Neutrales camphersaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\,{}^{10}_{14}\dddot{C}a$, wird durch Destillation des Vorhergehenden erhalten. Es geht dann mit wasserfreier Camphersäure über, in der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück, und zugleich bildet sich auch ein wenig Alkohol und brennbares Gas. Man löst die in die Vorlage übergegangene, butterartige, krystallinische Masse in möglichst wenigem kochenden Alkohol auf, worauf die wasserfreie Camphersäure beim Erkalten in langen Prismen anschiesst. Die übrig bleibende Flüssigkeit wird durch Wasser gefällt, welches die neutrale Verbindung und den Rückhalt von wasserfreier Säure abscheidet, die durch Kochen mit einer schwachen Lauge von Kalihydrat entfernt wird,

worauf man das Ungelöste wäscht, trocknet, umdestillirt, auf's Neue abwäscht und im luftleeren Raume trocknet. Es bildet ein dickes, ölartiges Liquidum von gelblicher Farbe, welches unerträglich unangenehm riecht, wenn man es auf einer grossen Fläche sich ausbreiten, z. B. in Papier einsaugen lässt. Es schmeckt bitter, hat ein specifisches Gewicht = 1,029, kocht zwischen + 285° und 287°, destillirt dann über, wobei ein wenig davon zersetzt wird, verbrennt mit rusender, leuchtender Flamme ohne Rückstand, ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, wird nur äusserst schwierig beim Kochen mit Kalihydrat zersetzt in Alkohol und Camphersäure. Mit Jod verbindet es sich chemisch. Brom vermischt sich nur damit und kann völlig wieder davon abdestillirt werden. Durch Chlor wird es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure in einen neutralen, klebenden und nicht flüchtigen Körper verändert. Ammoniakgas wirkt nicht darauf. Von kalter Schwefelsäure, wird es unverändert aufgelöst, in der Wärme aber zersetzt. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf, auch nicht in der Wärme.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 65,88 | 14 | 66,06 |
| Wasserstoff | 9,43 | 24 | 9,24 |
| Sauerstoff | 24,79 | 4 | 24,70 |

Die Bestandtheile sind auf folgende Weise zusammengepaart:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Aethyloxyd | = | 4C + 10H + O |
| 1 Atom Camphersäure | = | 10C + 14H + 3O |
| 1 Atom camphers. Aethyloxyd | = | 14C + 24H + 4O |

Sein Atom wiegt = 1619,89 und es besteht aus 28,9 Aethyloxyd und 71,1 Camphersäure.

*Korksaures Aethyloxyd*, $\dot{A}e\,{}^{8}_{12}\dddot{S}u$. Es ist von Laurent untersucht worden. Man erhält es durch Kochen von 2 Th. Korksäure, 1 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Alkohol in einem Destillationsgefäss. Der neue Aether bleibt in der Retorte zurück; zur Befreiung von Alkohol und Schwefelsäure wird er zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit schwacher Kalilauge, hierauf wieder mit Wasser, nun auf Chlorcalcium

gegossen, um daraus das Wasser zu entfernen, davon wieder abgenommen und destillirt. Er ist farblos, leicht flüssig, riecht schwach und eigenthümlich, und schmeckt wie ranzig gewordene Nusskerne. Sein specif. Gewicht ist 1,003 bei + 18°, und sein Kockpunkt bei + 260°, wobei er unverändert überdestillirt. Er ist unlöslich in Wasser, nach allen Verhältnissen aber löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören darin das Aethyloxyd, aber nicht die Korksäure, die dann abgeschieden werden kann. Gleichwie die Aetherarten, welche von Fettsäuren gebildet werden, erträgt er ohne Zersetzung die Behandlung mit einer Lösung von Kalihydrat in Wasser, durch in Alkohol gelöstes Kali wird er aber zersetzt, wobei sich korksaures Kali bildet. Der analytische Verbrennungsversuch stimmte vollkommen mit der oben angegebenen Formel überein.

Chlor verändert ihn in der Kälte nicht, unter Beihülfe von Wärme entwickelt sich aber Salzsäure, während eine neue Verbindung mit Chlor entsteht, die 49,3 Procent Kohlenstoff und 6,96 Procent Wasserstoff enthält, worin aber die relativen Mengen von Sauerstoff und Chlor nicht bestimmt worden sind.

*Cyanursaures Aethyloxyd*, ist von Wöhler und Liebig entdeckt worden. Es wird erhalten, wenn man wasserfreie Cyanursäure destillirt und das Uebergehende in wasserfreiem Alkohol auffängt. Das Destillat ist wasserhaltige Cyansäure, die in Berührung mit Alkohol sich unter starker Wärmeentwickelung wieder umsetzt zu Cyanursäure, wobei Aethyloxyd und Wasser gebildet werden, und sich ein Atom Cyanursäure mit dem Aethyloxyd, und ein anderes Atom mit dem Wasser verbindet, die vereinigt zweifach cyanursaures Aethyloxyd bilden, welches sich allmälig in fester Gestalt aus der Flüssigkeit in der Vorlage absetzt. Dabei bildet sich natürlicher Weise kein gasförmiger Körper, und nichts anderes, als ein wenig Harnstoff, der ein Product der trocknen Destillation der Cyanursäure ist, und dessen Bildung nicht auf der Einwirkung des Alkohols beruht. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, giesst man den Alkohol, welcher ein wenig Harnstoff und cyanursaures Aethyloxyd aufgelöst enthält, ab, wäscht den Aether mit ein wenig Alkohol ab, und

lässt ihn trocknen. Er bildet nun ein weisses, glänzendes Pulver. Löst man dieses mit Hülfe von Kochen in einem Gemisch von Alkohol und Aether, und überlässt die Lösung einer allmäligen Abkühlung und freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt er daraus in regelmässigen, farblosen, durchsichtigen, etwas perlmutterglänzenden Prismen. Auch kann man ihn darstellen, wenn die Dämpfe von destillirter Cyanursäure in wasserfreien Aether geleitet werden, worin sich die neugebildete wasserhaltige Cyansäure ohne Wärmeentwickelung und ohne Veränderung auflöst, so dass die Aetherlösung stark nach Cyansäure riecht. Wird aber die Lösung mit ⅙ ihres Volums von 95 procentigem Alkohol vermischt, womit dann der neue Aether allmälig gebildet wird, so setzt sich derselbe in Verlauf von 24 Stunden daraus ab in regelmässigen, 1 bis 2 Linien langen Krystallen, welche die innere Fläche des Gefässes bekleiden. Diese Krystalle sind ohne Geruch und Geschmack. In kaltem Wasser lösen sie sich so gut wie nicht auf, von kochendem Wasser werden sie aber in so bedeutender Menge aufgelöst, dass nachher die erkaltende Flüssigkeit zu einer, aus feinen, seidenartigen Nadeln bestehenden Masse erstarrt. Diese Lösung röthet nicht das Lackmuspapier. Von Alkohol und Aether werden sie aufgelöst. Sie schmelzen leicht zu einem farblosen durchsichtigen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. In einem offenen Gefässe stärker erhitzt, verflüchtigt sich ein Antheil als geruchloser Rauch, welcher, indem er in der Luft zu höchst feinen Nadeln krystallisirt, voluminöse sehr leichte Flocken bildet, welche in der Luft herumfliegen, und wovon sich ein Theil auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse bildet. Der Dampf dieses Aethers lässt sich anzünden und brennt dann mit ähnlich gefärbter Flamme wie Cyangas. Bei der trocknen Destillation sublimirt sich nur eine kleine Menge davon; ein wenig über dem Siedepunkt der Schwefelsäure zersetzt er sich in überdestillirenden Alkohol, und in Cyanursäure. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen ihn ohne Zersetzung auf. In einer concentrirten Lösung von kaustischem Kali löst er sich auf, und wird diese Lösung destillirt, so geht Alkohol über, während cyanursaures Kali in der Flüssigkeit zurückbleibt.

Die Analyse ergab für diesen Aether folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,50 | 8 | 36,718 |
| Wasserstoff | 6,04 | 16 | 5,995 |
| Stickstoff | 20,55 | 4 | 21,260 |
| Sauerstoff | 37,91 | 6 | 36,027 |

Die Atome können auf folgende Weise zusammengepaart betrachtet werden:

1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$
1 Atom Wasser $= 2H + O$
2 Atome Cyanursäure $= 4C + 4H + 4O + 4N$

1 At. zweifach cyanurs. Aethyloxyd $= 8C + 16H + 6O + 4N$

Sein Atom wiegt = 1665,413. Er enthält 28,11 Proc. Aethyloxyd, 65,14 Procent Cyanursäure und 6,75 Procent Wasser. Dieses Wasser kann, nach Liebig's Versuchen, nicht gegen Salzbasen vertauscht werden. Die kleinste, seiner Auflösung zugefügte Menge Alkali bewirkt alkalische Reaction. Flüssiges Ammoniak löst ihn in grösserer Menge als reines Wasser, was aber aus der in der Wärme gesättigten Auflösung anschiesst, ist frei von Ammoniak. Wird seine Lösung in kochendem Wasser mit basischem essigsauren Bleioxyd oder mit salpetersaurem Silberoxyd, welches mit Ammoniak versetzt ist, vermischt, so enthält das, was beim Erkalten daraus anschiesst, keine Spur von Bleioxyd oder Silberoxyd. Es wäre daher möglich, dass die Bestandtheile darin anders zusammengepaart sind, als wir uns hier vorgestellt haben.

*Aethyloxyd-Sulfocarbonat.* Diese interessante und sonderbare Verbindung wurde von Zeise entdeckt. Sie kann nicht isolirt dargestellt werden, sondern nur in Vereinigung mit den Verbindungen von Schwefelkohlenstoff mit Wasser oder oxydirten Salzbasen. Zeise hielt sie aus diesem Grunde zuerst für eine eigenthümliche Säure, die er Xanthogensäure nannte, von ξανθος gelb, weil sie mit Kupferoxydul eine schöne gelbe Verbindung bildet. Anfänglich hielt er sie für eine Wasserstoffsäure, änderte hierauf seine Ansicht, und betrachtete sie als eine aus Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzte Sauerstoffsäure, bis

er endlich das Zusammensetzungs-Verhältniss ausmittelte, nach welchem sie hier betrachtet werden soll. Der grösste Theil von Zeise's Versuchen ist auch mit gleichem Resultat von Liebig, Pelouze und Couërbe wiederhohlt worden. Die Erforschung dieses Gegenstandes gehörte unstreitig zu den schwierigsten Aufgaben, die im Bereich der Wissenschaft vorgekommen sind.

Wenn man 1 Theil geschmolzenes Kalihydrat in 12 Th. Alkohol von 0,800 specif. Gewicht, oder in der Hälfte wasserfreien Alkohols auflöst, und dann allmälig Schwefelkohlenstoff hinzufügt, bis endlich die Flüssigkeit aufgehört hat, alkalisch zu reagiren, so entsteht in derselben ein Doppelsalz von Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat, aber nicht Kalium-Sulfocarbonat, wie man nach dem Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zum Kali erwarten sollte, wenn Wasser als Lösungsmittel angewandt wird. Es kann durch eine stärkere Säure zersetzt werden, so dass das Kali abgeschieden und durch ein Atom Wasser ersetzt wird. Hierbei entsteht, was wir nennen können:

*Aethyloxyd-Bisulfocarbonat*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\,\ddot{C} + \dot{H}\,\ddot{C}$, wiewohl es, gleichwie alle vorhin beschriebenen sauren Aethyloxyd-Verbindungen, eine Doppelverbindung von Aethyloxyd und Wasser mit Kohlensulfid ist. Es wird auf folgende Weise erhalten: Kühlt man die Flüssigkeit ab bis zu 0°, so krystallisirt daraus das Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat in farblosen Nadeln aus. Der Mutterlauge fügt man Wasser zu, um das überschüssig zugesetzte Kohlensulfid auszufällen, decanthirt die klare Flüssigkeit und verdunstet sie vorsichtig, anfänglich an der Luft, und darauf im luftleeren Raume über Schwefelsäure; auf diese Weise erhält man noch mehr Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

Um das Aethyloxyd-Bisulfocarbonat zu isoliren, bringt man das Salz in ein hohes, schmales und cylindrisches Glas, und giesst darauf Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, die vorher mit dem 4- oder 5fachen Volum Wassers verdünnt worden sind. Innerhalb 2 bis 3 Minuten hat sich eine milchige Flüssigkeit gebildet, die man mit dem 4- bis 5fachen Vol. Wasser mischt; man setzt dieses allmälig und ohne die Flüssigkeit zu bewegen hinzu, damit sich das abgeschiedene Ae-

thyloxyd-Bisulfocarbonat absetzen und am Boden des Gefässes ansammeln könne. Darauf fügt man das 50- bis 60fache Volumen Wassers hinzu, um die überschüssige Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zu verdünnen und zu entfernen, und wäscht das Aethyloxyd-Bisulfocarbonat zu wiederhohlten Malen mit kaltem Wasser, ohne die Flüssigkeit viel zu bewegen, und mit der Vorsicht, dass man das Wasser darauf abgiesst. — Das Aethyloxyd-Bisulfocarbonat ist flüssig, von ölartiger Consistenz, farblos, schwerer als Wasser, riecht stark und eigenthümlich, schmeckt anfänglich scharf und sauer, dann adstringirend und bitter. Es röthet anfänglich das Lackmuspapier, und bleicht es hierauf. Es ist sehr entzündlich und verbrennt unter Verbreitung eines starken Geruchs nach schwefliger Säure. Es erträgt nicht das Erhitzen. Sobald es + 24° nahe kommt, fängt es an trübe zu werden, erhitzt sich, geräth in's Kochen, und, wenn der Versuch in einem Destillationsgefäss gemacht wird, so destillirt zuerst ein wenig reines Kohlensulfid über, dann eine Lösung von Kohlensulfid in Alkohol, und zuletzt reiner Alkohol. Diese Zersetzung geschieht sowohl mit Wasser, als wenn dieser Körper zuvor durch Chlorcalcium davon befreiet worden war. Ist aber Wasser zugegen, so geht Kohlensulfid allein über und erst nachher bei höherer Temperatur Weingeist. Bei dieser Gelegenheit wird der Alkohol aus dem chemisch gebundenen Wasser des Aethyloxyd-Bisulfocarbonats, indem es mit dem Aether zusammentritt, gebildet.

In Berührung mit Luft zersetzt und bedeckt es sich mit einer weissen undurchsichtigen Kruste. Dasselbe geht vor, wenn man es unter lufthaltigem Wasser aufbewahrt; in diesem Fall findet die Zersetzung langsam statt, wenn das Aethyloxyd-Bisulfocarbonat in eine Masse vereinigt ist, aber sehr rasch, wenn es vertheilt ist. Aus diesem Grunde bekommt man dasselbe nicht, wenn man es aus der Lösung von Kali-Aethyloxyd-Bisulfocarbonat zu fällen versucht. In Wasser ist es übrigens unlöslich. Es treibt die Kohlensäure aus ihrer Verbindung mit Alkalien und den alkalischen Erden aus, und verbindet sich mit diesen Basen. Wird es unter Wasser mit Jod in Berührung gebracht, so bildet sich Jodwasserstoffsäure, während es selbst eine noch nicht näher bestimmte Veränderung erleidet, ohne übrigens sein ölartiges

ölartiges Ansehen zu verlieren, noch auflöslich in Wasser zu werden. Bringt man Jod in die Lösung eines Aethyloxyd-Bisulfocarbonats, so fällt daraus ein ähnlicher, ölartiger Körper nieder.

Zeise hat es durch Verbrennung seiner Doppelsalze analysirt und den mit der unorganischen Basis verbundenen Körper bestehend gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Schwefel | 56,411 | 4 | 56,440 |
| Kohlenstoff | 31,930 | 6 | 32,169 |
| Wasserstoff | 4,508 | 10 | 4,837 |
| Sauerstoff | 7,151 | 1 | 7,014 |

Die Atome sind auf folgende Weise zusammengepaart:

1 Atom Aethyloxyd $= 4C + 10H + O$

2 At. Schwefelkohlenstoff $= 4S + 2C$

1 At. Aethyloxyd-Bisulfocarbonat $= 4S + 6C + 10H + O$

Sein Atom wiegt in diesem Zustande 1425,612, in wasserhaltigem Zustande 1538,165. Die wasserhaltige Verbindung besteht aus 30,44 Aethyloxyd, 7,31 Wasser und 62,25 Kohlensulfid.

Es wird von allen stärkeren Basen, die man auf eine Lösung von Kohlensulfid in Alkohol einwirken lässt, gebildet. Es tragen selbst kohlensaure Alkalien zu seiner Bildung bei. In einer Lösung von Kohlensulfid in Aether, die mit Kalihydrat in Berührung gesetzt wird, bildet es sich dagegen nicht. Damit der Aether diese Verbindung eingehe, muss er sich in *statu nascenti* befinden.

Das Aethyloxyd-Bisulfocarbonat bildet eigenthümliche Salze, von denen die mit Alkalien und alkalischen Erden in Wasser und Alkohol löslich sind. Die meisten aber mit metallischen Oxyden sind unlöslich. Die auflöslichen Salze besitzen einen kühlenden und piquanten Geschmack mit einem Nachgeschmack von Schwefel. An der Luft erhitzt entzünden sich diese Salze und brennen mit Funkensprühen. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt und liefern eigenthümliche, flüchtige Producte, während in der Retorte ein mit Kohle untermischtes Schwefelmetall zurückbleibt. Die flüchtigen Producte sind folgende: *a)* Ein stark nach Knoblauch riechendes Gas, welches nach der Analyse jedoch nur

ein Gemisch von Kohlensäuregas und Schwefelwasserstoffgas ist. *b)* Ein eigenthümliches Oel, welches Zeise *Xanthogenöl* nennt. Dieses Oel ist gelblich und klar, besitzt einen eigenthümlichen, starken Geruch, aber weder wie Schwefelwasserstoff noch Kohlensulfid, und welcher an Allem haftet, womit das Oel in Berührung kommt. Sein Geschmack ist süsslich und stechend. In Wasser ist es wenig löslich, in Alkohol löst es sich aber leicht auf, selbst in sehr wasserhaltigem. Es reagirt weder alkalisch noch sauer, und die Lösungen von Blei- und Kupfersalzen werden davon nicht gefärbt. Es ist sehr entzündlich, und verbrennt mit blauer Flamme unter Verbreitung eines Geruchs nach schwefliger Säure. Unter den Producten der Verbrennung findet sich Wasser, welches verdichtet werden kann, und ein, ebenfalls von Zeise entdeckter Körper, das Wasserstoffsulfid-Schwefelaethyl, welchen er Mercaptan genannt hat, und worüber weiter unten ein Mehreres vorkommen wird. — Wird das Kalisalz destillirt, so enthält der Rückstand verschiedene Producte, je nachdem die Operation mehr oder weniger weit getrieben wurde. Anfänglich bekommt man eine rothe Masse, welche aus einem Gemisch von Kaliumsulfhydrat, Kaliumsulfocarbonat und 5fach-Schwefelkalium besteht. Wird die Operation fortgesetzt, so geht eine neue Portion Oel und Gas über, und man erhält eine schwarze, krystallinische Masse, die aus Kaliumsulfhydrat, Kohle und 5fach-Schwefelkalium besteht. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so bleibt am Ende ein Schwefelkalium, gemengt mit Kohle aus dem zersetzten Kohlenstoffsulfid zurück.

*Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat.* $\dot{K}\,\ddot{C} + \dot{A}e\,\ddot{C}$, krystallisirt in glänzenden Prismen, die ungefärbt sind und an der Luft einen schwachen gelben Stich annehmen, weshalb man sie schnell zwischen doppeltem Papier pressen muss, um die anhängende Mutterlauge davon zu entfernen, worauf man sie im luftleeren Raume trocknet. Wird eine Lösung dieses Salzes zuerst in einer Evaporations-Glocke über Chlorcalcium und hierauf im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, so erhält man das Salz wasserfrei, so dass es hierauf einer Temperatur von + 200° ausgesetzt werden kann, ohne an Gewicht zu verlieren. Aus der Luft zieht dieses



Salz keine Feuchtigkeit an, es löst sich aber in Wasser mit bemerkenswerther Leichtigkeit auf. In Aether und Petroleum ist es unlöslich, löst sich aber auf in Alkohol. An der Luft verliert die Lösung ihre Neutralität, sie wird alkalisch und bekommt ein milchiges Ansehen. Bei Abschluss von Luft verändert sie sich aber nach sehr langer Zeit nicht, selbst nicht bei einer Temperatur von + 60°. Wird eine Auflösung von diesem Salz in einem Destillationsgefäss gekocht, so gehen Wasserstoffsulfid, Kohlensulfid, Alkohol und Wasser über, während eine Lösung von kohlensaurem und unterschwefligsaurem Kali, Kalium-Sulfcarbonat und Schwefelkalium zurückbleibt. Dagegen kann eine Lösung in wasserfreiem Alkohol bis zur Trockne destillirt werden, ohne dass sich das Salz zersetzt, kommen aber nur 8 oder 10 Procent Wasser hinzu, so erfolgt sogleich eine partielle Zersetzung. Wird die Lösung in Wasser mit Kalihydrat vermischt und destillirt, so zersetzt sich das Salz, indem Aethyl-Sulfhydrat übergeht. Das lange Zeit hindurch der Luft ausgesetzte, krystallisirte Salz verliert an der Oberfläche seine Durchsichtigkeit, worauf es beim Auflösen in Alkohol einen Rückstand von unterschwefligsaurem Salz zurücklässt.

*Natron-Aethyloxyd-Sulfcarbonat*, $\dot{N}a \overset{''}{C} + \dot{A}e \overset{''}{C}$, kann krystallisirt erhalten werden, wenn seine Auflösung in verdünnter Luft über Chlorcalcium verdunstet wird. Dann bildet es theils farblose, durchscheinende, rhombische Tafeln, theils eine eisähnliche Masse, welche letztere wieder aufgelöst und auf dieselbe Weise verdunstet, regelmässige, meistens nadelförmige Krystalle liefert.

*Ammoniak-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{N}H^4 \overset{''}{C} + \dot{A}e \overset{''}{C}$, kann erhalten werden, wenn man Aethyloxyd-Bisulfocarbonat mit kohlensaurem Ammoniak sättigt; am Besten wird es aber durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes gebildet, entweder mit Salmiak, wenn die Salze in Alkohol gelöst werden, oder mit schwefelsaurem Ammoniak, wenn sie in Wasser gelöst werden. Es ist schwierig dasselbe in trockner Gestalt zu bekommen, wobei sehr viel zersetzt wird. Man verdunstet die Lösung im luftleeren Raum über Schwefelsäure und behandelt den Rückstand mit Aether, um die Producte der Zersetzung auszuziehen. Lässt man Ammoniak-

gas von Alkohol absorbiren und setzt dieser Lösung Kohlensulfid hinzu, so bekommt man, statt des Ammoniak-Aethyl-Sulfocarbonats, Ammonium-Sulfocarbonat, welches zuerst krystallisirt, und Schwefelcyanammonium, welches während dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt.

*Baryt-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{\mathrm{Ba}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, wird durch Schütteln von wasserfreier Baryterde mit einer Lösung von Kohlensulfid in wasserfreiem Alkohol erhalten. Die über Chlorcalcium in verdünnter Luft verdunstete Flüssigkeit hinterlässt eine zähe Masse, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter Aufblähen zu einem vollkommen harten Körper, der ein weisses Pulver liefert, eintrocknet. Setzt man der zähen Masse ein wenig Wasser hinzu, so erstarrt sie zu einem Gewebe von Krystallen. Von mehr Wasser wird sie aufgelöst und liefert dann beim Verdunsten farblose Krystalle von wohlausgebildeten Lamellen oder kleinen Sternchen. Diese Krystalle enthalten 2 Atome Wasser. Die zähe Masse scheint 1 Atom zu enthalten. Dieses Salz wird leicht zersetzt, nicht allein während dem Verdunsten im luftleeren Raume, sondern auch bei der Aufbewahrung in einem verschlossenen Gefäss. Bei gelinder Erwärmung seiner Auflösung in Wasser oder Alkohol wird es in kurzer Zeit gänzlich zersetzt.

*Kalk-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{\mathrm{Ca}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiartigen Masse ein.

*Zinkoxyd-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{\mathrm{Zn}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, wird durch doppelte Zersetzung erhalten. Es ist in Wasser wenig löslich und setzt sich in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers ab, welches in Alkohol löslicher ist als im Wasser. Bei der Destillation schmilzt und zersetzt sich dieses Salz und die Producte sublimiren fast ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

*Bleioxyd-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{\mathrm{Pb}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Ae}}\,\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}}$, wird durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Bleizucker in Alkohol erhalten. Es dauert eine Weile, bevor es sich absetzt, und schiesst dann theils in Nadeln, theils in Gestalt einer Wolle an. Die Bestandtheile dieses Salzes werden mit einer bemerkenswerthen Verwandtschaft zusammengehalten. Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur unbedeutend darauf. Con-

centrirtere Schwefelsäure bewirkt jedoch ziemlich bald eine deutliche Abscheidung von Aethyloxyd-Bisulfocarbonat. Durch trocknes Wasserstoffsulfid wird es nicht im Mindesten zersetzt. In Wasser schwärzt sich das Salz durch eingeleitetes Wasserstoffsulfid wohl am Ende, aber ohne dass eine Spur von abgeschiedener Säure bemerkt wird. Dagegen wird es von Schwefelbasen, so wie auch von den Schwefelsalzen des Wasserstoffsulfids zersetzt, wobei Schwefelblei und ein Aethyloxyd-Sulfocarbonat-Salz gebildet wird. Wird das Bleisalz mit einer Lösung von Kalihydrat, in Wasser oder Alkohol, erhitzt, so wird es bei einer gewissen Temperatur schwarz, und man erhält eine Portion Kali-Doppelsalz in der Lösung. Von einer sehr starken Lauge wird das Bleisalz aufgelöst, und die Lösung setzt dann beim Erhitzen Schwefelblei ab. Uebrigens ist das Schwefelblei, welches nach der Zersetzung durch Kali zurückbleibt, mit Bleioxyd vermischt. Das Bleisalz kann lange mit Wasser gekocht werden, bevor es anfängt, sich zu schwärzen und zersetzt zu werden.

*Kupferoxydul-Aethyloxyd-Sulfocarbonat*, $\dot{C}u\,\H{C} + \dot{A}e\,\H{C}$, wird durch doppelte Zersetzung eines Kupferoxydsalzes erhalten, wobei eine kleine Portion von dem Sulfocarbonat zersetzt wird durch die Reduction des Kupferoxyds zu Kupferoxydul. Dieses Salz besitzt vor den übrigen eine ausgezeichnete Beständigkeit. Es fällt in schön gelben Flocken nieder. Vor dem Trocknen muss es zuvörderst mit Wasser und dann mit Alkohol wohl gewaschen werden. Concentrirte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Salpetersäure löst es unter Gasentwickelung auf, und lässt eine Substanz zurück, die mit den Fetten Aehnlichkeit hat, und welche eine grünlich gelbe Farbe hat, die darauf in hellgelb übergeht. Alkalische Lösungen schwärzen dieses Salz.

Das *Quecksilberoxydsalz* fällt in farblosen, krystallinischen Körnern nieder. Die Salze von *Quecksilberoxydul*, *Silberoxyd*, *Antimonoxyd*, *Wismuthoxyd* und *Zinnoxyd* bilden gelbe Niederschläge. Die Salze von Quecksilberoxydul und Silberoxyd werden in kurzer Zeit schwarz und, wendet man zu ihrer Darstellung concentrirte Lösungen an, so werden sie schon im Augenblick der Fällung schwarz.

**Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern und Schwefel.**

*Aethylchlorür*, $^{4}_{10}$Ae Cl, **Chlorwasserstoffäther, leichter Salzäther, Salzsäureaether.** Er ist zuerst von **Rouelle** beobachtet worden, aber die grosse Flüchtigkeit dieses Aethers war die Ursache, dass die Chemiker über seine Existenz lange in Ungewissheit waren, bis dass **Basse**, und nachher **Gehlen**, **Thénard** und **Boullay** seine Bereitung und Eigenschaften näher beschrieben.

Diese Aetherart kann auf mehrerlei Weise erhalten werden; entweder man destillirt gleiche Maastheile concentrirte Salzsäure und Alkohol, oder man sättigt Alkohol mit Salzsäuregas und destillirt, oder man vermischt 5 Th. concentrirte Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol und 12 Th. wasserfreiem, fein geriebenem Kochsalz und destillirt, oder endlich man destillirt die wasserfreien Chloride von Zinn, Wismuth, Antimon, Arsenik oder selbst von Eisen oder Zink mit Alkohol. Das Wesentlichste bei Bereitung dieser Aetherart besteht in der Abkühlung des Destillats, denn der erhaltene Aether ist bei der Sommertemperatur der Luft gasförmig. Die Destillationsproducte werden aus der Retorte durch eine gebogene Röhre in eine tubulirte, zur Hälfte mit Wasser von + 20 bis 25° Temperatur gefüllte Flasche, und aus dieser weiter durch eine gebogene Röhre in eine schmale cylindrische Flasche geleitet, die mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee oder Eis ganz umgeben sein kann, und die an der Einmündung der Zuleitungsröhre nicht völlig dicht durch einen Kork verschlossen ist. Das Aethylchlorür geht mit Alkohol und freier Säure in die mittlere Flasche über, wo die beiden letzteren vom Wasser zurückgehalten werden, während der Aether in Gasgestalt durch das Wasser geht und sich erst in der abgekühlten Flasche condensirt. Im Sommer kann man denselben, wenn man will, in Gasform in Glocken über Wasser auffangen. Der condensirte Aether wird in einer starken, mit einem gut eingeschliffenen und fest überbundenen Stöpsel versehenen Flasche aufbewahrt, die man jedesmal bis zu 0° mit Eis abkühlt, so oft sie geöffnet werden soll.

Das Aethylchlorür ist farblos, hat einen starken, nicht unangenehmen, etwas süsslichen, zugleich knoblauchartigen Ge-



schmack, riecht ätherartig, stark, durchdringend und etwas knoblauchartig. Sein specif. Gewicht ist, nach Thénard, bei + 5° = 0,774. Gehlen gibt dasselbe, je nach der Bereitungsart, von 0,805 bis 0,845 an. Pfaff fand dasselbe zu 0,869 bei 0°. Er ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Bei $0^m,75$ Druck ist sein Kochpunkt bei + 12°, nach Thénard; bei + 12°,5, nach Gehlen; sein Gas hat 2,219 specif. Gewicht. Aus einer feinen Oeffnung strömen gelassen und angezündet, brennt er mit smaragdgrüner Flamme, ohne Rus und mit starkem Geruch nach Salzsäure. In grösserer Masse gibt er eine gelbgrüne, rusende Flamme. Durch eine dunkelglühende Porzellanröhre geleitet, wird er, nach Thénard, in Chlorwasserstoff und ölbildendes Gas zersetzt, die zu gleichen Maastheilen erhalten werden. Ist die Röhre weissglühend, so wird zugleich das ölbildende Gas zersetzt, es setzt sich in der Röhre Kohle ab, und man erhält viel Kohlenwasserstoffgas im Minimum. Wasser verschluckt, nach Thénard, sein gleiches Volum von diesem Aether in Gasform, oder löst, nach Gehlen, 1/50 seines Gewichts davon auf. Die Auflösung hat einen starken und süsslichen Aethergeschmack, und reagirt weder mit Lackmus noch Silberauflösung auf Salzsäure. Von Alkohol wird dieser Aether in allen Verhältnissen aufgelöst, und auch diese Auflösung fällt nicht sogleich die Silbersalze. Leitet man diesen Aether in Gasform durch Salpetersäure, so bildet sich, unter Entwickelung von Salzsäure und Chlor, etwas Salpeteräther. Von Schwefelsäure wird er zerstört, es entwickeln sich Salzsäuregas, ölbildendes Gas und zuletzt schwefligsaures Gas, während sich die Säure schwärzt. Von den Alkalien, selbst von Ammoniak, wird er langsam, aber vollständig zersetzt, unter Bildung von Chlor-Alkalimetall. Nach Boullay soll dann in der Flüssigkeit ein nach Rum schmeckender und riechender Spiritus enthalten sein. Dieser Aether löst, gleich den vorhergehenden, Schwefel, Phosphor, fette und flüchtige Oele und mehrere andere Stoffe auf.

Lässt man Chlorgas, in welchem Aethylchlorür abgedunstet ist, sogleich vom Sonnenlicht treffen, so entsteht eine Verbrennung mit rother Flamme und Explosion. Wird das Chlorür im Dunkeln 24 Stunden lang in einer Atmosphäre von Chlorgas gelassen und dann dem Sonnenlicht ausgesetzt,

so wird es, nach Versuchen von **Laurent**, in Kohlenstoff-Sesquichlorür ($CCl^3$) verwandelt, welches dabei in Krystallen erhalten wird.

**Thénard's** Versuche haben gezeigt, dass diese Aetherart, in Gasform durch ein gelinde glühendes Porzellanrohr geleitet, in gleiche Volumen ölbildendes Gas und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird. Das Chlor zersetzt dabei das Aethyl, bemächtigt sich 2 Atome Wasserstoff und reducirt das Aethyl zu ölbildendem Gas. Daraus folgt auch andererseits, dass es zusammengesetzt sein muss aus:

| | | Atome. | Proc. | |
|---|---|---|---|---|
| Aethyl | Kohlenstoff | 4 | 37,710 | = 45,406 |
| | Wasserstoff | 10 | 7,696 | |
| Chlor | | 2 | | = 54,594 |

In Gasform besteht es aus 1 Volum Chlorgas = 2,4403
2 Vol. Aethylgas = 2,0296

Ohne Condensation verbunden zu 2 Vol. Aethylchlorür = 4,4699

Hieraus folgt, dass 1 Vol. $\frac{4,4699}{2}$ = 2,2349 wiegt. Da bei dem Austausch von Chlor gegen Sauerstoff 1 Vol. des ersteren ½ Vol. des letzteren entspricht, so findet man hierin den positiven Beweis für das, was ich in dem Vorhergehenden pag. 193 anführte, dass in 1 Vol. gasförmigen Aethyloxyds, 1 Vol. Aethyloxyd und ½ Vol. Sauerstoffgas, und nicht ½ Vol. von jedem, enthalten ist. Betrachtet man, nach **Dumas's** Ansicht, das Aethylchlorür als chlorwasserstoffsaures Aetherol, so besteht es aus gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäuregas und ölbildendem Gas, ohne Condensation. Das Atomgewicht des Aethylchlorürs ist 810,8.

Man hat zu finden geglaubt, dass es Verbindungen zwischen dem Aethylchlorür und anderen Chlorüren gebe. **Hayes** beschrieb zwei der Art; allein es zeigte sich, dass die eine davon eine Verbindung von essigsaurem Kalk mit Chlorcalcium war, ein damals noch unbekanntes Salz. Er bekam diese Salze, indem er Alkohol mit Chlor sättigte, durch Zumischung von Wasser den Aether ausfällte und die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk sättigte. Dadurch erhielt er zwei Salze, von denen **Schödler** zeigte, dass das eine das erwähnte Doppelsalz war, das andere aber, nach **Hayes** Beschreibung, in allen Theilen mit essigsaurem Kalk über-

einstimmte, das auch dabei erhalten werden musste. Indessen ist eine solche Verbindung zwischen Aethylchlorür und Chlormetallen gar nicht unmöglich und dürfte wohl künftig noch hervorgebracht werden.

*Aethylbromür*, ${}^{4}_{10}$Ae Br, Bromwasserstoffäther. Diese Aetherart ist von Serullas entdeckt worden, welcher sie auf folgende Art darstellte: In eine tubulirte Retorte werden 40 Th. Alkohol von 0,84 specif. Gewicht nebst 1 Th. Phosphor gebracht und hierzu 7 bis 8 Th. Brom getropft. Phosphor und Brom vereinigen sich sogleich unter Erwärmung, und es bilden sich bald phosphorige Säure und Bromwasserstoffsäure, welche letztere bei der Destillation des Gemisches Aether bildet und mit Alkohol in die abgekühlte Vorlage übergeht. Vermittelst Wasser wird der Aether aus dem Alkohol abgeschieden und mit einer schwachen alkalischen Auflösung von freier Säure befreit. Er ist farblos, hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch und Geschmack, ist sehr flüchtig, schwerer als Wasser, in Alkohol löslich, und lässt sich ohne Veränderung unter Wasser aufbewahren. Wiewohl er nicht analysirt ist, lässt sich seine Zusammensetzung doch mit aller Sicherheit berechnen; er besteht aus 27,345 Aethyl und 72,655 Brom. Sein Atomgewicht ist 1346,456.

*Aethyljodür*, ${}^{4}_{10}$Ae I, Jodwasserstoffäther, ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, entweder durch Destillation eines Gemisches von flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 mit Alkohol, oder dadurch, dass man in einer Retorte 2½ Th. Jodphosphor mit 1 Th. Alkohol von 0,845 übergiesst und bei gelinder Wärme destillirt. Man kann noch etwas Jod zusetzen, wenn der Jodphosphor nicht damit gesättigt war. Auf den Rückstand in der Retorte kann man eine neue Portion Alkohol giessen, wodurch bei einer zweiten Destillation noch mehr Aether erhalten wird. Das Destillat wird zur Abscheidung des Aethers mit Wasser vermischt. Derselbe ist farblos und hat einen durchdringenden ätherartigen Geruch. Bei + 22°,3 ist sein specif. Gewicht 1,9206; er kocht bei + 64°,8, und sein Gas hat, nach Versuchen, 5,475 specif. Gewicht, und nach der Rechnung aus seiner Zusammensetzung 5,409. Er lässt sich nicht entzünden; auf glühende Kohlen getropft, gibt er purpurfarbene Dämpfe, und in Gasform durch eine glühende Porzellanröhre

geleitet, gibt er in der Röhre Kohle, in der Vorlage und in dem kälteren Theil der Röhre eine schmierige, jodhaltige Masse, die unter + 100° schmilzt, sich nicht entzünden lässt, weder von Wasser, Säuren, noch Alkalien aufgelöst wird, nach dem Schmelzen wie weisses Wachs aussieht, ätherartig riecht, auf glühenden Kohlen Jodgas in Menge ausstösst und sich schwer verflüchtigt. Gay-Lussac hielt sie für eine eigenthümliche, weniger flüchtige Aetherart. Der Jodwasserstoffäther wird durch Einwirkung der Luft roth, aber nicht braun. Alkali macht ihn sogleich farblos, und selbst metallisches Quecksilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt ist. In Wasser ist er schwerlöslich, in Alkohol leichtlöslich. Kalium lässt sich darin unverändert aufbewahren. Von Alkali, Salpetersäure und Chlor wird er unbedeutend und langsam zersetzt, aber schnell von concentrirter Schwefelsäure. Er ist nicht analysirt worden, allein seine Zusammensetzung lässt sich aus seinem specif. Gewicht in Gasform mit aller Sicherheit herleiten, welches zeigt, dass 1 Vol. Jodgas und 1 Vol. Aethylgas sich zu 1 Vol. Aethyljodür verdichtet haben. In 100 Theilen besteht er aus 18,91 Aethyl und 81,09 Jod, und sein Atomgewicht ist 1947,65.

*Aethylfluorür*, ist noch nicht dargestellt worden. Was man für diese Aetherart ausgab, war nur gewöhnlicher Aether, aus Schwefelsäure, Alkohol und einem Fluormetall hervorgebracht. Man hat noch nicht versucht, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure in wasserfreiem Alkohol aufzufangen; vielleicht könnte auf diesem Wege diese Aetherart hervorgebracht werden.

*Aethylcyanür*, $\overset{4}{_{10}}$Ae Cy, Cyanwasserstoffäther, von Pelouze entdeckt. Es wird durch doppelte Zersetzung hervorgebracht, wenn gleiche Atomgewichte von wasserfreiem Cyankalium und schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali gemischt und in einem Destillations-Gefäss erhitzt werden. Die Zersetzung erfolgt erst bei einer ziemlich hohen Temperatur. Das Aethyloxyd wird durch das Kalium reducirt und verwandelt dieses in Kali, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, während sich auf der anderen Seite Aethyl und Cyan vereinigen und überdestilliren. Man bekommt ein farbenloses Liquidum von knoblauchartigem Geruch. Specif. Gewicht = 0,787 bei + 15°. Siedepunkt bei + 82° und

$0^m,787$ Druck. Es ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber nach allen Verhältnissen löslich und diese Lösungen werden durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. Auf Thiere wirkt es giftig. Nach **Pelouze** hat sein Gas ein specif. Gewicht von 1,9280. Es besteht aus:

| | |
|---|---|
| 1 Volum Aethylgas | = 2,0296 |
| 1 Volum Cyangas | = 1,8188 |
| 2 Vol. Aethylcyanür | = 3,8484 |

Die Hälfte davon ist = 1,9242. In 100 Theilen besteht es aus 52,74 Aethyl und 47,26 Cyan, und sein Atom wiegt = 698,06.

*Chlorcyan-Aethyloxyd*, $\overset{4}{_{10}}Ae$ + Cy Cl, **Chlorcyanaether**. Dieser Körper ist von **Aimé** entdeckt worden. Er wird erhalten, wenn man trocknes Chlorgas in eine Lösung von Quecksilbercyanid in Alkohol leitet, indem sich dann Quecksilberchlorid und diese Aetherart bilden. Wasser fällt letzteren aus. Er bildet ein farbenloses Liquidum, welches dem vorhergehenden ähnlich riecht und bittermandelartig schmeckt. Specif. Gewicht = 1,12. Siedepunkt unter + 50°. Er brennt mit purpurrother Flamme und Entwickelung von Salzsäure. Von Alkohol wird er leicht, aber nicht von Wasser gelöst. Beide zersetzen ihn jedoch. Die Alkohollösung enthält nach 24 Stunden keinen Chlorcyanaether mehr. Das Wasser zersetzt ihn beim Erhitzen. Ammoniak zersetzt ihn mit Gasentwickelung. Nach **Aimé's** Analyse besteht er aus 1 Atom Aethyloxyd, einem einfachen Atom Cyan und 1 einfachen Atom Chlor, oder nach Atomen aus 5C + 10H + N + Cl + O, die sich nach der oben angeführten Formel zusammenpaaren lassen. Das weniger Gewöhnliche hierbei ist, dass nicht Aethyl, sondern Aethyloxyd in die Verbindung mit den Salzbildern eingeht. Aber er ist in dieser Beziehung analog mit dem Aethyloxyd-Sulfocarbonat.

*Schwefelaethyl*, $C^4H^{10} + S = \overset{4}{_{10}}Ae$, **Schwefelwasserstoffaether**, ist von **Döbereiner** entdeckt, von **Löwig** aber genauer studirt worden. Es kann auf mehrfache Weise erhalten werden. Man vermischt wasserfreien Alkohol mit Salzsäure und löst Schwefeleisen darin auf. Das Metall wird auf Kosten des Alkohols oxydirt, wobei der

Schwefel sich theils mit Wasserstoff und theils mit dem neugebildeten Aethyl verbindet. Die erstere der dadurch entstehenden Verbindungen geht in Gasform weg, die letztere bleibt in der Lösung und wird daraus durch Wasser gefällt. Man kann es auch durch wiederholte Destillation zusammengesetzter Aetherarten über Schwefelkalium oder Schwefelbarium erhalten, am leichtesten und reinsten aber, wenn man schwefelsaures Aethyloxyd-Kali in einem Destillations-Gefäss mit Schwefelkalium, KS, oder Schwefelbarium, Ba S, erhitzt. Hierbei vertauscht das Aethyloxyd seinen Sauerstoff mit dem Schwefel des Schwefelmetalls. Alles Wasser muss dabei vermieden werden, weil dieses sonst vorzugsweise zersetzt wird und zur Bildung von Schwefelwasserstoffgas Veranlassung gibt. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium rectificirt. Das Schwefelaethyl ist eine farbenlose, leichtflüssige Flüssigkeit von höchst unangenehmem durchdringenden Geruch nach Asa foetida, der aber zugleich auch etwas aetherartig ist. Sein Geschmack ist süsslich. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben, wird wenig von Wasser gelöst, welches jedoch Geruch und Geschmack davon annimmt, mischt sich nach allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether, verändert sich nicht an der Luft, ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure, und wird nicht durch eine Lösung von Kalihydrat, selbst beim Kochen, zersetzt. Bei der Destillation über trocknes Kalihydrat wird aber ein Theil davon zersetzt und mit dem unzersetzten geht Alkohol über, während in dem Hydrat Schwefelkalium gebildet wird. Es wirkt nicht auf Quecksilberoxyd; in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bewirkt es aber einen gelben Niederschlag. Mischt man es zu einer Lösung von gewöhnlichem Schwefelkalium, $KS^5$, in Alkohol, so entsteht ein weisser Niederschlag, der wahrscheinlich Schwefel ist, der sich aus dem Schwefel-Aethyl, welches sich mit der niedrigsten Schwefelungsstufe des Kaliums, KS, verbindet, abgeschieden hat.

Das Schwefelaethyl besteht aus:

| | Atome. | Procente. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 4 | 53,705 |
| Wasserstoff | 10 | 10,960 |
| Schwefel | 1 | 35,335 |

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| | 1 Volum Aethylgas | = 2,0295 |
| | ½ Vol. Schwefelgas *) | = 1,1090 |
| Verdichtet zu 1 Volum | | = 3,1385 |

Es ist nicht für sich gewogen, sondern in seiner Verbindung mit Wasserstoffsulfid, was mit dem hier berechneten Resultate genügend übereinstimmt.

Sein Atom wiegt 569,315. Wenn das Aethyloxyd im Allgemeinen die Rolle einer Basis spielt, so spielt das Schwefelaethyl die entgegengesetzte Rolle, indem es sich nämlich vorzugsweise mit elektropositiveren Metallen vereinigt, wiewohl dieses gewiss nicht seine Verbindungen mit elektropositiveren Schwefelmetallen oder Sulfiden ausschliesst, aber solche Verbindungen sind noch nicht hervorgebracht worden.

Das Schwefel-Aethyl verbindet sich mit Wasserstoffsulfid, und wenn die Verbindung mit einem basischen Oxyd in Berührung kommt, so wird dieses durch den Wasserstoff des Wasserstoffsulfids reducirt, und das Schwefelmetall verbindet sich mit dem Schwefelaethyl. Diese Verbindungen sind von Zeise entdeckt worden. Als er Kaliumsulfhydrat mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali destillirte, erhielt er durch doppelte Zersetzung schwefelsaures Kali und Aethyl-Sulfhydrat. Aber die Lehre von den Aetherarten war damals noch nicht so weit entwickelt, wie jetzt, das Aethyl als Radical wurde noch als zweideutig betrachtet, und darum bildete sich Zeise damals eine andere Vorstellung von der Natur des erhaltenen Productes. Er betrachtete es als eine Wasserstoffsäure, deren Radical $C^4 H^{10} S^2$ war, die Wasserstoffsäure also = $(C^4 H^{10} S^2) + 2H$. Diese nannte er Mercaptan (von mercurium captans, aus dem Grunde, weil es mit grosser Energie auf Quecksilberoxyd einwirkt). Er nahm an, dass dieser Wasserstoff gegen Metalle vertauscht werde und nannte den mit den Metallen verbundenen Körper, nämlich das Radical der angenommenen Wasserstoffsäure,

*) Das specif. Gewicht des Schwefels in Gasform lässt sich nicht durch directe Wägung des Schwefels ableiten, sondern aus dem Schwefelwasserstoffgas, welches 2 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelgas enthält, verdichtet zu 2 Volumen. Hiernach wiegt das Schwefelgas = 2,21805.

$C^4 H^{10} S^2$, **Mercaptum** (von **mercurio aptum**), während die Verbindung mit Mercaptid bezeichnet wurde. Diese Ansicht erklärt das Phänomen vollkommen, aber es ist gewiss viel einfacher und mit den im Vorhergehenden entwickelten Begriffen vereinbarer, wenn man das Mercaptan als eine Verbindung von Wasserstoffsulfid mit Schwefelaethyl, und die davon hervorgebrachten Verbindungen aus Schwefelmetallen und Schwefelaethyl zusammengesetzt betrachtet. Dadurch fällt der für sich nicht darstellbare Körper, das Mercaptum, ganz weg, und die sogenannten Mercaptide können nach ihren Bestandtheilen benannt werden, z. B. Schwefelaethyl-Schwefelkalium, Schwefelaethyl-Schwefelblei, anstatt Kaliummercaptid, Bleimercaptid, u. s. w. — Auf diese Weise wird man leicht finden, dass das Schwerfassliche in **Zeise**'s meisterhafter Arbeit über das Mercaptan klar und leichtfasslich werden wird.

*Aethyl-Sulfhydrat*, ${}^{4}_{10}\acute{A}e + \acute{H}$, **Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl**, **Mercaptan**, wird nach **Zeise** auf folgende Weise erhalten: 100 Theile, z. B. Grammen, feinzerriebener, krystallisirter schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde, werden in einem Destillations-Apparate mit 565 Theilen einer Auflösung von Bariumsulfhydrat übergossen, die so viel Salz aufgelöst enthält, dass 100 Theile 15½ Th. schwefelsaurer Baryterde geben *); das Gemische wird destillirt, indem man die Vorlage abkühlt und das, besonders anfangs, sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas ableitet. Die Masse schäumt sehr stark und muss daher in einem sehr geräumigen Gefäss und bei vorsichtig geleiteter Wärme destillirt werden. Nach ungefähr 5 Stunden hat man von 100 Grammen Salz 0,82 Kubik-Decimal-Zoll einer farblosen, ätherartigen Flüssigkeit erhalten, die man wegnimmt; bei weiterer Destillation erhält man noch etwas davon mit Wasser vermischt. Diese Flüssigkeit, die 0,845 specif. Gewicht hat, ist noch nicht das reine Aethylsulfhydrat. Durch die Gegenwart von Wasser werden nämlich noch Schwefelwasserstoff und Alkohol gebildet. Um das Aethylsulfhydrat von diesen anderen Verbindungen zu reinigen, wird es mit Quecksilberoxyd

*) Diese Lösung erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in ein Gemenge von Baryterdehydrat und Wasser.

behandelt, zu dem es eine solche Verbindungsbegierde hat, dass es fast augenblicklich, unter heftiger Wärmeentwickelung und, um mich des Verfassers eigner bezeichnender Worte zu bedienen, mit Zischen und Sieden, in eine weisse, krystallinische, fettglänzende Masse verwandelt wird. Handelt es sich daher um die wirkliche Bereitung der Verbindung, so muss man die Vorsicht anwenden, dass die durch Wärmeentwickelung verflüchtigten Theile nicht verloren werden. Man legt daher das Quecksilberoxyd in eine tubulirte Retorte mit Vorlage, kühlt beide künstlich ab, und giesst das unreine Aethylsulfhydrat durch eine als Trichter dienende Sicherheitsröhre nach und nach hinzu. Nachdem ungefähr 3 bis 4 Theile Aethylsulfhydrat zu 1 Theil Oxyd gemischt worden sind, nimmt man die Retorte aus dem Eise, schüttelt die Masse um und erwärmt sie gelinde, während man die Vorlage noch abgekühlt erhält. Auf diese Weise wird die Vereinigung von noch freiem Oxyd und Aethylsulfhydrat befördert. Man erhitzt die Masse zuletzt bis zum Schmelzen, was bei + 40° der Fall ist, wo noch fernere Vereinigung mit Heftigkeit vor sich geht. Der Rest von flüchtigen Stoffen wird entfernt, indem man die Masse bis zu + 114° erhitzt, wo man dann den klaren, geschmolzenen Theil von dem gebildeten Schwefelquecksilber vorsichtig abgiesst. Nachdem er erkaltet und erstarrt ist, reibt man ihn zu Pulver und wäscht ihn mit Alkohol, bis erneuete Mengen Alkohols nicht mehr von Wasser milchig werden (was in der Fällung einer aufgelösten fremden Schwefelverbindung besteht, die zu einem ölartigen Körper zusammensinkt), sondern bei der Vermischung mit Wasser sich ein geringer, krystallinischer Niederschlag bildet, welcher das Salz selbst ist, wovon sich etwas in Alkohol aufgelöst hat. Die ausgewaschene Masse wird wieder bei + 100° geschmolzen, um sie von Alkohol zu befreien. Nun wird sie zu Pulver gerieben, zur besseren Vertheilung mit gepulvertem Quarz vermischt, in ein Glasrohr gelegt und Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. Das Glasrohr wird in einem Wasserbade bis zu + 60° erhitzt, und die flüchtigen Producte in eine, in ein Gemenge von Eis und Salz gestellte Flasche geleitet, aus der nur eine enge Röhre den überschüssigen Schwefelwasserstoff ableitet. Um zu sehen, ob die Zersetzung beendigt ist, wechselt man die

Flasche. Bis zu + 85° darf das Wasserbad nicht kommen, weil sonst das Quecksilbersalz schmilzt und schwerer zu zersetzen ist. Nun hat man das Aethylsulfhydrat rein; es enthält nur Schwefelwasserstoff aufgelöst, welches man durch Schütteln mit kleinen Mengen des fein geriebenen Salzes wegnimmt, worauf man bei sehr gelinder Wärme, etwa + 58°, destillirt, so dass die Masse nicht ins Sieden geräth.

Liebig gibt folgende, allerdings mehr liefernde Bereitungsmethode des Aethylsulfhydrats an: Man bereitet eine Lösung von Kalihydrat von 1,28 specif. Gewicht, übersättigt sie mit Wasserstoffsulfid und mischt sie in einem Destillationsgefäss mit ihrem gleichen Volum einer Lösung von schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde, die auch ein specif. Gewicht von 1,28 hat, uud destillirt im Wasserbade, während die Vorlage fortwährend stark abgekühlt wird. Das Destillat wird über Schwefelaethyl-Schwefelquecksilber rectificirt und hierauf von anhängendem Wasser durch Chlorcalcium befreit *).

Das Aethylsulfhydrat ist in diesem Zustande eine farbenlose, ätherartige Flüssigkeit, von zwiebelartigem Geruch und Geschmack, die das Licht nicht wie der Schwefelkohlenstoff bricht, bei + 15° nach Zeise ein specif. Gewicht von 0,842, nach Liebig aber = 0,835 bei + 21° hat, und weder für sich noch im aufgelösten Zustande saure oder alkalische Reaction zeigt. Es lässt sich schon von Weitem entzünden und verbrennt mit blauer Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Es erstarrt nicht bei — 22°; bei gewöhnlicher Barometerhöhe kocht es nach Zeise zwischen + 62° und + 63°; Liebig dagegen fand diese Flüssigkeit so flüchtig, dass sie bei + 36°,2 und einem Druck von 27″ 8‴ Barometerhöhe kochte, und dass dieser Kochpunkt sich so lange erhielt, als noch Rückstand zu verflüchtigen war, weshalb er einen Schreibfehler in Zeise's Angabe vermuthet.

*) Noch weniger umständlich erhält man das rohe Präparat auf folgende Weise: Man sättigt das Gemische von Alkohol und Schwefelsäure, wie es zur Bereitung der schwefelsauren Aethyloxyd-Salze gemacht wird, mit Kali, giesst die Flüssigkeit von dem niedergefallenen schwefelsauren Kali ab, vermischt sie mit einem Ueberschuss von Kalilauge, sättigt sie mit Schwefelwasserstoffgas und unterwirft sie alsdann der Destillation. W.

muthet. Liebig fand, dass ein Tropfen davon, an dem Ende eines Glasrohrs schnell in der Luft herumgeschwenkt, durch die Kälte seiner Verdunstung zu einer blättrigen, etwas schmierigen Masse erstarrte, die darauf schmolz und sich gänzlich verflüchtigte. In Gasform hat es nach Bunsen ein specifisches Gewicht = 2,11. Es ist in Wasser etwas löslich, welches seinen Geruch und Geschmack annimmt, so dass z. B. 25 Grm. Wasser von + 17° sieben Tropfen auflösen. Es wird von Alkohol gelöst und von Wasser partiell daraus niedergeschlagen. Aether und wasserfreier Alkohol vermischen sich nach allen Verhältnissen mit ihm. Es löst Schwefel und Phosphor langsam, aber in einiger Menge auf; eben so Jod, wovon es braun wird. Durch Schütteln der Jodverbindung mit Wasser verschwindet die Farbe, indem sich eine, dem Volum nach verminderte ätherartige Flüssigkeit abscheidet.

Von Kalium und Natrium wird es auf die Weise zersetzt, dass sich das Metall mit dem Schwefel des Wasserstoffsulfids verbindet, dessen Wasserstoff sich in Gasform entwickelt, und das Schwefelalkalimetall mit dem Schwefelaethyl zu einem farblosen Salz. Dagegen wird es nicht von Kali, Natron, oder solchen Sauerstoffbasen zersetzt, welche nicht durch Wasserstoffsulfid zersetzt werden. Aber die, welche dadurch in Schwefelmetalle verwandelt werden können, bringen damit Verbindungen hervor, während der Wasserstoff in dem Wasserstoffsulfid durch das Metall der Sauerstoffbase ersetzt wird. Diese Verbindungen entstehen auch, wenn man das Aethylsulfhydrat auf deren Salze wirken lässt.

Das Aethylsulfhydrat besteht nach Zeise's Analyse aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,26 | 4 | 39,051 |
| Wasserstoff | 9,63 | 12 | 9,563 |
| Schwefel | 51,11 | 2 | 51,386 |

Die Vertheilung der Atome ist:

1 Atom Schwefelaethyl = 4C + 10H + S
1 Atom Wasserstoffsulfid = 2H + S

1 Atom Aethylsulfhydrat = 4C + 12H + 2S

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Schwefelaethylgas | = | 3,1386 |
| 1 Volum Wasserstoffsulfid | = | 1,2278 |
| 2 Volumen Aethylsulfhydrat | = | 4,3664 |

Ein Volum wiegt dann $\frac{4,3664}{2}$ = 2,1832, was nahe mit Bunsen's Wägung übereinstimmt. Sein Atom wiegt 782,96, und es besteht in 100 Theilen aus 72,713 Schwefelaethyl und 27,287 Wasserstoffsulfid. Diese Zusammensetzung ist zugleich so, dass, wenn die Sauerstoffatome im Alkohol gegen Schwefel vertauscht werden, man einen gleich zusammengesetzten Körper hat. Dieser Umstand ist vollkommen mit dem Verhältniss analog, dass der Alkohol das Hydrat vom Aethyloxyd wäre, so fern er nur von Seiten der Zusammensetzung betrachtet wird. Vergleicht man aber ihre Eigenschaften, so findet man bald, dass der Körper, mit dem wir es hier zu thun haben, dem Alkohol in seinen chemischen Verhältnissen nicht ähnlich ist, und also seine Zusammensetzung nicht mit $2C\,H^3 + S$ ausgedrückt werden kann. Das Aethylsulfhydrat verliert durch Kalium seinen Wasserstoff und das Schwefelkalium verbindet sich mit dem Schwefelaethyl, eine Verbindung, die auch erhalten wird, wenn beide zusammen in Alkohol aufgelöst, oder jedes für sich aufgelöst und dann in richtigen Verhältnissen vermischt werden. Das Aethylsulfhydrat besitzt den Geruch und Geschmack des Schwefelaethyls, obgleich durch die Gegenwart des Wasserstoffsulfids etwas verändert, welches überall seine Affinitäten auf die Körper ausübt, die von der Verbindung getroffen werden. Ich halte es nicht für unmöglich, dass es einmal glücken werde, ein Aethyloxydhydrat hervorzubringen, unter Umständen, die es nicht sogleich in Alkohol umsetzen, denn das Verhältniss zwischen einem solchen Hydrat und Alkohol kan sehr wohl dem ähnlich sein, welches zwischen wasserhaltiger Cyansäure und Cyanursäure stattfindet.

Die Verbindungen des Schwefelaethyls mit Schwefelmetallen sind, gleich wie die Schwefelsalze im Allgemeinen, entweder farbenlos oder gelb. Sie besitzen eine gewisse Neigung, Doppelsalze zu bilden, und dies ist der Grund, weshalb sie durch Schwefelkalium, $\acute{K}$, nicht mehr als zur Hälfte zersetzt werden, worauf das neugebildete Schwefelkaliumsalz



in chemischer Verbindung mit dem Rückstand bleibt. Diese Ausfällung einer Schwefelbasis durch eine andere gab die erste Veranlassung zu einer richtigeren Ansicht über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, und liefern Schwefelaethyl, Wasserstoffsulfid, und die unorganische Schwefelbase bleibt mit Kohle gemischt zurück; dies variirt jedoch nach den verschiedenen Verwandtschaftsgraden der verschiedenen Schwefelbasen. Die Gegenwart von Wasser verändert die Destillations-Producte.

*Schwefelaethyl-Schwefelkalium*, $\acute{K}\,\acute{A}e$, wird durch Einwirkung des Metalls auf reines Aethylsulfhydrat erhalten, dessen Ueberschuss abdestillirt wird. Es bildet eine weisse, körnige, glanzlose Masse, die sich in trockenem Zustande ohne Zersetzung bis zu $+ 100^{\circ}$ erhitzen lässt. Bei höherer Temperatur schmilzt es, schwärzt sich und hinterlässt ein Gemenge von Schwefelkalium und Kohle. Es wird rasch und in Menge von Wasser aufgelöst, weniger leicht von Alkohol. Beide Lösungen reagiren alkalisch. Die Alkohollösung verträgt Siedhitze ohne Zersetzung des Salzes. Die wässrige Lösung dagegen wird leicht zersetzt. So lange die Flüssigkeit die Bleisalze noch mit gelber Farbe fällt, enthält sie Schwefelaethyl-Schwefelkalium; nachher aber fällt sie die Bleisalze mit weisser, und Quecksilberchlorid mit ziegelrother Farbe. Was sie dann enthält, ist nicht untersucht. Auch verdünnte Säuren, die man auf das trockne Schwefelaethyl-Schwefelkalium giesst, wirken mit Heftigkeit und Aufbrausen ein. Die Lösung bleibt klar und scheidet kein Aethylsulfhydrat ab, also geht auch hier eine Zersetzung desselben vor.

*Schwefelaethyl-Schwefelnatrium*, $\acute{Na}\,\acute{A}e$, verhält sich wie das Kaliumsalz. Andere Salze mit alkalischem Radical wurden nicht hervorgebracht.

*Schwefelaethyl-Schwefelblei*, $\acute{Pb}\,\acute{A}e$, wird erhalten, wenn zu einer Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol nach und nach eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gemischt wird. Der Niederschlag ist gelb, etwas krystallinisch. Wird die Bleiauflösung im Ueberschuss zugesetzt, so löst sich der Niederschlag nachher wieder auf, und setzt man

so viel hinzu, dass er fast, aber nicht vollkommen aufgelöst ist, so schiessen nach einer Weile wieder ziemlich grosse, stark glänzende, citronengelbe Nadeln und Blättchen an, die wohl ein Doppelsalz sein möchten. Auf Papier genommen fallen sie zu einer verwebten, seideglänzenden Masse zusammen. Das Bleisalz schmilzt bei gelindem Erwärmen und wird schwarz. Von Kalilauge wird es nicht zersetzt. Von salpetersaurem Bleioxyd wird es nicht gebildet, wohl aber von kohlensaurem, welches dabei zu einer gelben Masse zerfällt.

*Schwefelaethyl-Schwefelkupfer*, $\acute{C}u\,\acute{A}e$, wird am besten auf die Weise erhalten, dass man fein geriebenes Kupferoxyd mit Aethylsulfhydrat übergiesst; nach 24 Stunden haben sie sich zu einer fast farbenlosen, weichen Masse vereinigt, aus der man das überschüssige Aethylsulfhydrat durch Wärme austreibt. Auch entsteht es beim Vermischen des aufgelösten Kaliumsalzes mit aufgelöstem Kupfervitriol, es wird aber gelb, wenn letzterer im Ueberschuss hinzukommt. Eine Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol wird von einer Alkohollösung von essigsaurem Kupferoxyd in Gestalt einer weissen Gallert gefällt. Dieses Salz ist weiss, mit einem geringen Stich ins Gelbe, löst sich in geringer Menge in Spiritus, wird nicht von kochender Kalilauge zersetzt, wird von Salzsäure ohne Farbe aufgelöst, und verträgt ziemlich starke Hitze, ohne sich zu zersetzen. In der Lichtflamme brennt es mit blaugrüner Farbe.

*Schwefelaethyl-Schwefelquecksilber*, $\acute{H}g\,\acute{A}e$. Die Bereitung desselben ist bereits angegeben worden. Es entsteht auch, wenn eine Lösung von Aethylsulfhydrat in Alkohol mit Quecksilberoxyd digerirt wird. Nach dem Schmelzen und Erstarren hat es ein deutlich krystallinisches Gefüge, und ist so gut wie farbenlos. In der Luft und im Lichte unveränderlich. Geruchlos oder nur wenig riechend, weich, fettig und zähe, wie Wallrath; riecht beim Reiben eigenthümlich, nicht nach Aethylsulfhydrat. Schmilzt zwischen + 85° und 87°, fliesst wie ein fettes Oel; in offener Luft entzündbar. Bei + 125° fängt es an zersetzt zu werden, unter Entwickelung eines die Augen angreifenden und stechend riechenden Dampfes. Bei + 130° geht ein farbloses Destillat über, welches schwerer als Wasser und schwer ent-

zündlich ist, aber beim Verbrennen schweflige Säure entwickelt. Bei hinlänglicher Hitze bleibt in der Retorte fast nichts zurück, und es ist viel Quecksilber reducirt. Es entwickelt sich kein Gas. — In Wasser oder Alkohol ist das Salz wenig auflöslich, in dem letzteren jedoch ein wenig mehr. Nach Liebig löst es sich in 12 bis 15 Theilen kochenden 80procentigen Alkohols. Beim Erkalten schiesst es daraus in weichen, durchscheinenden, glänzenden Blättern an, die nach dem Trocknen den Glanz von polirtem Silber haben. Liebig hält diese Auflösung in Alkohol und seine Auskrystallisirung daraus für die sicherste Art, das Salz von fremden Einmengungen rein zu bekommen. Es schmilzt beim Erhitzen in Wasser, verändert sich aber nicht, selbst nicht beim Kochen mit Kalilauge. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf, und concentrirte verändern es auf eine nicht näher bestimmte Weise. Metallisches Blei scheidet aus dem geschmolzenen Salz Quecksilber aus und tritt an dessen Stelle. Mit Einfach-Schwefelkalium verbindet es sich auf nassem Wege theilweise in der Art, dass sich Schwefelquecksilber abscheidet und ein Doppelsalz in der Flüssigkeit auflöst. Es schmilzt auch mit Quecksilberchlorid zusammen. Bei stärkerer Erhitzung findet eine Zersetzung statt, es geht eine dünnflüssige, ätherartige Flüssigkeit über, und es bleibt eine mit metallischem Quecksilber gemengte, dicke Masse zurück. Die Destillationsproducte sind nicht weiter untersucht.

*Schwefelaethyl-Schwefelsilber*, $\acute{\mathrm{Ag}}\,\acute{\mathrm{Ae}}$, ist farblos und entsteht, jedoch nur langsam, aus Chlorsilber, Aethylsulfhydrat und etwas Alkohol. Der Niederschlag, welcher sich in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bildet, scheint zugleich Salpetersäure zu enthalten.

*Schwefelaethyl-Schwefelgold*, $\acute{\mathrm{Au}}\,\acute{\mathrm{Ae}}$, erhält man, wenn man eine Lösung von 1 Theil Aethylsulfhydrat in 60 bis 70 Theilen Alkohol von 0,816 specif. Gewicht mit einer Lösung von neutralem Goldchlorid in 15 bis 20 Theilen Alkohol mit der Vorsicht vermischt, dass nicht alles Aethylsulfhydrat niedergeschlagen wird. Die Masse ist nun ein dicker Brei, den man mit mehr Alkohol verdünnt, auf ein Filtrum bringt, mit Spiritus auswäscht und zuletzt im luftleeren Raume trocknet. Die Verbindung bildet dann farbenlose Klumpen, ähn-

lich dem getrockneten Thonerdehydrat. Beim Reiben wird sie elektrisch, ohne aber zu riechen. In Wasser und Alkohol unlöslich; höchstens nimmt letzterer eine Spur auf. Nicht zersetzbar von kaustischem Kali, Salzsäure und Schwefelsäure, weder verdünnt noch concentrirt. Salpetersäure wirkt lebhaft ein. Wasserstoffsulfid und Sulfhydrate färben sie langsam gelb. Sie verträgt + 190° ohne Zersetzung; darüber hinaus erhitzt, gibt sie, ohne zu schmelzen, ein klares, schwach gelbliches Liquidum und hinterlässt Gold mit einer nicht bemerkenswerthen Spur von Kohle, und einer Spur von sublimirtem Schwefel im Retortenhalse. Beim Glühen in offener Luft verliert das Gold kein $^1/_{500}$. Jenes Liquidum, welches das Mercaptum hätte sein müssen, war es nicht, es ging mit Kalium keine Verbindung ein, und schien ein Gemenge von mehreren Körpern zu sein. Da das Gold bei seiner Verwandlung in Schwefelaethyl-Schwefelgold nur $^1/_3$ so viel Schwefel aufnimmt, als dem Chlor entspricht, das es abgibt, so muss dieses Chlor auf die Bestandtheile des Alkohols einen Einfluss ausüben. Nur dann, wenn bei der Bereitung des Schwefelaethyl-Schwefelgolds das Goldchlorid im Ueberschuss vorhanden ist, enthält der Niederschlag Chlor, ungewiss ob als Chlorgold, oder als eine Verbindung der Bestandtheile des Alkohols mit Chlor z. B. als Chlorkohlenstoff.

*Schwefelaethyl-Schwefelplatin*, $\overset{..}{Pt}\,\acute{A}e^2$, entsteht, wenn eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol in eine Lösung von Aethylsulfhydrat getropft wird. Es ist gelb und unzusammenhängend. Verträgt bei der Destillation fast Glühhitze, ehe es die Farbe zu verändern anfängt, wo es dann schwarz wird, und ein Liquidum übergeht, welches flüchtiger, dünnflüssiger und anders riechend ist, als das von Schwefelaethyl-Schwefelgold. In der Retorte bleibt Schwefelplatin.

Da das Kohlenstoffsulfid sich mit dem Aethyloxyd verbindet und damit Doppelsalze liefert, so lässt es sich voraus sehen, dass es sich auch mit dem Schwefelaethyl verbinden und damit entsprechende Schwefelsalze hervorbringen werde, die vielleicht ganz leicht erhalten werden, durch Zusammenbringen von Kohlenstoffsulfid und Schwefelaethyl, für sich, oder in Alkohol gelöst, oder wenn das Kohlenstoffsulfid in Alkohol gelöst, mit Salzsäure versetzt und darin

Schwefeleisen gelöst wird, so dass das Schwefelaethyl in statu nascenti sich mit dem Kohlenstoffsulfid vereinigt, und man diese Verbindung dann mit Schwefelbasen auf passende Weise behandelt. — Auf gleiche Weise verdiente es, die Säuren von Arsenik, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Antimon, u. s. w., mit Aethylsulfhydrat zu behandeln, um damit Verbindungen hervorzubringen, in welchen das Schwefelaethyl der elektropositive Bestandtheil ist.

*Höhere Schwefelungsstufen des Aethyls.* Es ist klar, dass wenn die höheren Schwefelungsstufen von Kalium, Natrium, Barium, u. s. w., in wasserfreiem Zustande mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali oder schwefelsaurer Aethyloxyd-Kalkerde, ebenfalls in wasserfreiem Zustande, vermischt werden, entsprechende Schwefelungsstufen des Aethyls entstehen müssen, vorausgesetzt, dass solche wirklich existiren. Zeise hat in dieser Beziehung Versuche angestellt, aber Lösungen derselben in Wasser angewandt, dessen Zersetzung Veranlassung zur Einmischung fremder Substanzen gibt, wodurch die Körper, welche er erhalten hat, wahrscheinlich mit solchen, aus der Zersetzung des Wassers entstandenen Producten vermischt gewesen sind. Zeise fand, dass wenn die höchste Schwefelungsstufe von Kalium, $K S^5$, angewandt wird, stets freier Schwefel abgeschieden wurde, was bei Anwendung von $K S^3$ nicht stattfand. Bei einem seiner Versuche löste er schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol in Alkohol, und mischte die Lösung mit einer Lösung von $K S^3$ in Alkohol. Nach einer Weile setzte sich daraus schwefelsaures Aethyloxyd-Kali ab, dadurch entstanden, dass sich das Kalium auf Kosten des Wassers in dem Alkohol oxydirte und das Aetherol sich mit dem Wasserstoff zu Aethyl und mit dem Schwefel, welchen dabei das Kalium abgegeben hatte, vereinigte, wodurch also, wenigstens so weit es die Theorie voraussehen lässt, $\frac{4}{10}Ae\,S^3$ gebildet worden ist. Wenn die Alkohollösung dann mit Wasser verdünnt wurde, fiel diese neue Verbindung in Gestalt eines gelblichen Oels von widrigem, anhaltenden Zwiebelgeruch nieder. Sie ist schwerer als Wasser, kann für sich nicht destillirt werden, wird sie aber mit Wasser destillirt, so geht sie mit dem Wasser langsam über. Sie wird nicht von Wasser gelöst, aber von Alkohol, und diese Lösung fällt eine Lösung von essigsaurem Blei-

oxyd nicht. In ihrer Lösung in wasserfreiem Alkohol wird sie auch nicht durch Kalihydrat getrübt. Von einer Lösung des Kalihydrats in Wasser wird sie aufgelöst, und diese Lösung setzt dann nach 48 Stunden auf Kosten der Luft gebildetes unterschwefligsaures Kali ab. Es ist wahrscheinlich, dass dabei Alkohol in der Flüssigkeit gebildet werde. Dieselbe Schwefelaethylverbindung wurde auch aus Lösungen in Wasser erhalten, wenn schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit $K S^3$ vermischt und gelinde erwärmt wurde. Das Schwefelaethyl fiel nieder, während schwefelsaures Kali mit dem Ueberschuss von Schwefelkalium in der Flüssigkeit zurückblieb. Zeise nennt diese Schwefelverbindung *Thialöl*.

Als Zeise eine Lösung von schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali mit einer Lösung der zweiten Schwefelungsstufe von Barium, $Ba S^2$, erhalten durch Auflösung abgewogener Mengen von Schwefel und Schwefelbarium und Kochen im Wasser, vermischte und destillirte, erhielt er ein ätherartiges Liquidum, aber dieses Liquidum war aus Aethylsulfhydrat und dem vorhergehenden Trisulfuretum, gemischt, woraus das flüchtigere Aethylsulfhydrat abdestillirt werden konnte. Als er, statt $Ba S^2$, eine Lösung von $Ba S$ oder gewöhnlichem Schwefelbarium anwandte, so bekam er ein Gemisch von Schwefelaethyl und Aethylsulfhydrat, worin das letztere ungefähr $1/12$ betrug und durch Quecksilberoxyd abgeschieden werden konnte. Hiernach will es scheinen, als wäre noch keine andere höhere Schwefelungsstufe des Aethyls, als mit 3 Atomen Schwefel, hervorgebracht worden.

Eine Zeitlang betrachtete man als ein Aethyl-Schwefelcyanür eine ölartige, ätherähnliche Flüssigkeit, die erhalten wird, wenn man 1 Theil Schwefelcyankalium, 2 Theile Schwefelsäure und 3 Theile 80procentigen Alkohols destillirt und das Destillat mit Wasser vermischt, wodurch der Aether abgeschieden wird, der dann oben auf schwimmt. Er ist mit Aethyloxyd vermischt, welches durch wiederhohltes Schütteln mit reinem Wasser weggenommen wird. Er wird dann schwerer als Wasser, riecht nach Asa foetida und dieser Geruch haftet an allem, was er berührt, schmeckt süsslich zugleich aber ähnlich, wie er riecht, sein Kochpunkt fällt zwischen $+ 66°$ und $+ 72°$. Kalihydrat und Ammoniak wirken nicht darauf, aber Kalium bedeckt sich darin mit einer

gelben Rinde. Liebig, welcher ihn analysirte, fand darin keinen Stickstoff. Es ist wahrscheinlich, dass er ein Gemenge von Schwefelaethyl, Aethyl-Sulfhydrat und vielleicht auch mit dem Aethyl-Trisulfuret ist.

*Selenaethyl*, $\frac{4}{10}$Ae Se, ist von Löwig hervorgebracht worden. Man reducirt selenigsaures Kali mit Kohle, vermischt das so erhaltene K Se mit schwefelsaurem Aethyloxyd-Kali, und destillirt. Das erhaltene Selenaethyl gleicht dem Schwefelaethyl im Ansehen, Geruch und Geschmack. Es verbrennt mit dem Geruch nach Rettig und einem rothen Rauch von Selen, welches sich aus dem Dämpfen absetzt. Im Uebrigen ist es wenig untersucht. Wahrscheinlich lässt es sich mit Selenwasserstoff und Selenmetallen verbinden; Versuche sind darüber nicht angestellt.

## Producte von einer weiter fortgeschrittenen katalytischen Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol.

Gleich wie wir gesehen haben, dass die katalytische Einwirkung der Schwefelsäure auf Zucker, Stärke und Gummi eine Reihe neuer Körper hervorbringt, nämlich Stärkegummi, Traubenzucker und zuletzt Huminsäure, so schreitet auch ihr katalytischer Einfluss auf Alkohol stufenweise fort und bringt verschiedene Producte hervor. So lange die Temperatur nicht + 150° übersteigt, geschieht die Zersetzung nur in Wasser und Aether, über diese Temperatur hinaus fangen andere Producte gleichzeitig zu entstehen an. Der Alkohol wird dann zugleich in Aetherol und Wasser zersetzt, Schwefligsäuregas fängt an entwickelt zu werden, und die Säure bekommt eine immer dunklere Farbe. Das Aetherol wirkt auf die Zusammensetzung der Schwefelsäure, reducirt sie zu schwefliger Säure, und verwandelt sich von $C^4 H^8$ in $C^4 H^6$, oder in das, was wir Weinöl genannt haben, welches neben dem Aetherol die übergehenden Aetherdämpfe begleitet, die bis zu + 200° dem Uebergehenden fortwährend eingemischt sind. Leitet man das Uebergehende bei dieser Temperatur in ein stark abgekühltes Gefäss, so verdichten sich darin Aetherol, Weinöl und Aether neben Wasser, und ölbildendes Gas geht in grosser Menge weg. Bei dieser Temperatur wird der Alkohol hauptsächlich in ölbildendes Gas und Wasser zersetzt und beide verflüchtigen sich von der

Säure. Mischt man 1 Theil Alkohol mit 4 Th. Schwefelsäure, und destillirt, so bekommt man zuerst Aether und Weinöl; sobald aber die Temperatur + 200° erreicht hat, ölbildendes Gas mit geringeren Mengen von Aether und Weinöl gemischt. Im Anfange der katalytischen Einwirkung entstehen aus 2 Atomen Alkohol ein Atom Aethyloxyd und 1 Atom Wasser, bei höherer Temperatur entstehen daraus 1 Atom Aetherol und 2 Atome Wasser, und endlich bei + 200° wird 1 Atom Alkohol in 2 Atome ölbildendes Gas und 1 Atom Wasser verwandelt. Aber dazu kommt noch eine dritte Zersetzung, die vielleicht hauptsächlich zur Bildung der schwefligen Säure beiträgt, die Farbe der Säure wird dunkler und sie ist am Ende schwarz und dick von einer darin aufgelösten Substanz, die durch Wasser ausgefällt werden kann, wobei die Säure wieder farbenlos wird. Diese Substanz scheidet sich in schwarzen Flocken aus, ganz so wie der Niederschlag von Huminsäure aus einer concentrirten Lösung von huminsaurem Kali. Diese Substanz ist noch nicht untersucht worden; wäre sie Huminsäure, so wäre ihre Bildung leicht erklärlich, weil dann 1 Atom Alkohol $C^2 H^6 O$ vier Atome Wasserstoff verliert, und $C^2 H^2 O$ übrig bleibt, womit, wie wir gesehen haben, die relativen Proportionen der Bestandtheile im Humin und in der Huminsäure ausgedrückt werden können. Ist sie damit nicht identisch, so ist sie doch eins von den damit analogen Producten, welche die letzte Stufe in der Reihe derjenigen Körper bilden, die bei der Zerstörung organischer Körper erzeugt werden. Regnault hat angegeben, dass, wenn man bei + 170°, wo das ölbildende Gas anfängt entwickelt zu werden, die Flüssigkeit erkalten lässt, mit kohlensaurer Baryterde sättigt und filtrirt, man ein Barytsalz erhalte, welches ganz anders krystallisire als die schwefelsaure Aethyloxyd-Baryterde, aber, gleich dieser, 2 Atome Krystallwasser enthalte, und damit procentisch gleich zusammengesetzt sei. Was mit der Baryterde verbunden ist nennt er Althionsäure. Etwas Näheres ist darüber nicht bekannt geworden.

Lässt man wasserfreie Schwefelsäure bei einer weniger erhöhten Temperatur auf wasserfreien Alkohol oder Aether wirken, so schwärzt sich das Gemisch ebenfalls, und Wasser scheidet darauf eine gelbbraune, harzähnliche Substanz

aus, während Aethionsäure und Isäthionsäure in der Flüssigkeit zurückbleiben. Ob diese harzartige Substanz dieselbe ist, welche Alkalien mit Alkohol hervorbringen, ist nicht untersucht. Diese dunkel gefärbten Producte verdienen eine besondere Untersuchung, weil, so lange deren Natur nicht ausgemittelt ist, wir mit der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol nicht richtig bekannt sind.

Das ölbildende Gas, welches bei der katalytischen Einwirkung der Schwefelsäure auf Alkohol entsteht, hat viel Aehnlichkeit mit dem Aethyl und verdient deshalb aus diesem Gesichtspunkte hier in genauere Betrachtung gezogen zu werden. Gleich dem Aethyl verbindet es sich zu gleichen Volumen mit Salzbildern, und diese Verbindungen sind in ihren Eigenschaften denen des Aethyls sehr ähnlich. Sie besitzen alle Charaktere der Aetherarten. Nach dieser Eigenschaft, sich mit Chlorgas zu einem flüssigen, ölähnlichen, mit Wasser nicht mischbaren Körper zu verdichten, hat das ölbildende Gas seinen empirischen Namen bekommen. Dass es auch darin das Aethyl nachahme, dass es sich mit seinem halben Volum Sauerstoffgas zu einem Oxyd $= C^2 H^4 + O$ verbindet, welches mit Säuren zu eigenthümlichen Aetherarten vereinbar sein würde, scheint durch die Existenz des weiter unten zu beschreibenden sogenannten Chlorätherols, worin ein solches Oxyd angenommen werden kann, sehr wahrscheinlich zu werden. Man könnte selbst vermuthen, dass es einen eigenen Alkohol hervorbrächte, $= C^2 H^6 O^2$, welcher dann zu dem Wein-Alkohol in dem interessanten Verhältnisse stände, dass er die zweite Oxydationsstufe seines Radicals wäre, da der Weinalkohol $= C^2 H^6 + O$ ist. Aber der Zweck dieser hypothetischen Ideen ist hier kein anderer, als auf Möglichkeiten aufmerksam zu machen, die der Gegenstand von Untersuchungen zu werden verdienen.

Bei Beschreibung der Verbindungen des ölbildenden Gases fühlt man die grosse Nothwendigkeit, dafür einen brauchbaren Namen zu haben, worauf weder Kohlenwasserstoff im Maximum, der ausserdem falsch ist, noch ölbildendes Gas Anspruch machen können. In der letzteren Zeit hat man angefangen, dem Namen eines zusammengesetzten Radicals die Endigung *yl* zu geben, z. B. Aethyl, ferner Acetyl für das Radical der Essigsäure $C^4 H^6$, Formyl für das Radical

der Ameisensäure = $C^2H^2$, u. s. w. Ich werde daher, in so fern es in seinen Verbindungen als Radical betrachtet wird, dasselbe *Elayl* nennen (von ἔλαιον Oel, in seiner Art eine Uebersetzung von ölbildend). Weiter unten werden wir sehen, dass es als Radical zu Doppelatomen in Verbindungen eingeht. Sein chemisches Symbol wird = $\overset{2}{4}$El. Sein Doppelatom wiegt 177,834.

*Elaylchlorür*, $\overset{2}{4}$El Cl, Oel des ölbildenden Gases, Huile des chimistes hollandais. Dieser Körper wurde in der ersten Zeit der sogenannten antiphlogistischen Chemie von vier holländischen Chemikern, Deimann, Troostwyk, Lauwerenburgh und Vrolich entdeckt. Er entsteht, wenn gleiche Volumen Chlorgas und absolut reines Kohlenwasserstoffgas im maximum mit einander vermischt werden. Innerhalb weniger Augenblicke verdichten sie sich zu diesem ölähnlichen Körper. Aber aus Alkohol und Schwefelsäure ein absolut reines ölbildendes Gas zu bekommen, ist bis jetzt ein beinahe unlösbares Problem. Bei seiner Bereitung verflüchtigen sich mit dem Gase Dämpfe von Aether und Alkohol, und Schwefligsäuregas. Um so viel, wie möglich, das Gas von diesen zu befreien, leitet man es zuerst durch eine Auflösung von Kalihydrat und hierauf durch concentrirte Schwefelsäure, die man am besten in einen solchen Apparat füllt, wie man ihn zur Absorption des Kohlensäuregases bei organischen Analysen anwendet. Die Schwefelsäure nimmt den grössten Theil vom Alkohol und Aether auf, aber nicht vollständig. Das Kali nimmt neben diesen das schwefligsaure Gas auf. Das Gas wird über Wasser aufgefangen, und das Chlorgas in einzelnen Blasen hinzugeleitet; es verbindet sich mit dem ölbildenden Gas, welches allmälig verschwindet, während sich das Oel im Wasser ansammelt. Man kann das Gas auch von flüssigem wasserfreiem Antimonsuperchlorid absorbiren lassen, und hierauf die Verbindung destilliren, wobei sie zersetzt wird, und man in der Vorlage die ätherartige Flüssigkeit auf einer Verbindung derselben mit gleichzeitig übergegangenem Chlorid schwimmend erhält. In der Retorte bleibt das Metallchlorid, von dem der Kohlenwasserstoff einen Theil des Chlorgehalts weggenommen hat. Durch Waschen mit Salzsäure wird der

Aether von Chlorid, und hierauf durch Wasser von Salzsäure befreit.

Wie rein man auch die Gase anwendet, so entsteht immer ein wenig Salzsäure, wenn sie nicht absolut trocken sind, durch Zersetzung des Wassers, welches sie enthalten, indem dessen Wasserstoff mit dem Chlor Salzsäure bildet, und sich ein oxydirtes Product erzeugt, das sich dem Elaylchlorür einmischt, und welches daraus isolirt werden kann, entweder durch fractionirte Destillation oder durch Anwendung von Reagentien, welche die sauerstoffhaltige Verbindung zerstören, ohne auf das Elaylchlorür einzuwirken. Diese Salzsäure-Entwickelung ist Veranlassung zu mehreren verschiedenen Ansichten über die Natur dieses Körpers gewesen. Als die analytische Kunst noch unvollkommen war, und man kleinen Umständen keine Aufmerksamkeit schenkte, gelangte man zu einer richtigen Kenntniss von der Zusammensetzung des Elaylchlorürs. Nachdem aber die Salzsäure-Entwickelung bemerkt worden war, und man sie von der Zersetzung des reinen ölbildenden Gases ableiten zu müssen glaubte, wurde man zu mehreren verschiedenen Ansichten über seine Natur geführt. Endlich wurde entdeckt, besonders von Liebig, dass dieser ölähnliche Körper eine Einmischung von jener, gleichzeitig gebildeten, sauerstoffhaltigen Verbindung enthalte. Um hiervon das Elaylchlorür rein zu bekommen, wird es so lange destillirt, bis sich sein Kochpunkt bei + 85° erhält, wobei reines Chlorür übergeht, oder es wird mit Wasser destillirt.

Frisch bereitet ist es oft durch überschüssiges Chlor gelblich, oder hat einen Stich ins Graue. Wasser zieht daraus, neben dem Chlor-Ueberschuss, eine Substanz aus, die durch kaustisches Kali braun wird, wenn man das Gemisch erwärmt; das Elaylchlorür wird, ohne selbst durch das kaustische Kali zersetzt zu werden, braun davon, und auf dieselbe Weise färbt sich Schwefelsäure damit braun und entwickelt ein wenig Salzsäure. Das Elaylchlorür reinigt man von Chlor durch Schütteln mit Lauge. Darauf wird es mit Wasser destillirt; das mit dem Elaylchlorür übergegangene Wasser enthält Salzsäure und essigsaures Aethyloxyd; darauf färbt sich weder Kali noch Schwefelsäure damit. Der Sicherheit wegen wird es mit concentrirter Schwefelsäure

vermischt und davon wieder abdestillirt. Wird dann keine Salzsäure entwickelt, so ist es vollkommen rein.

Es bildet ein farbenloses Liquidum von eigenthümlichem, ätherartigen Geruch und süsslichem, aromatischen Geschmack. In seinen äusseren Verhältnissen ist es dem flüssigen Kohlenchlorid (C Cl, Th. I. S. 315) so ähnlich, dass es hinsichtlich des Geruchs und Geschmacks, kaum davon zu unterscheiden ist. Sein specif. Gewicht ist 1,247 bei + 18°; sein Kochpunkt nach Liebig bei + 82°,4, nach Dumas bei + 86° bei 0m,76, unter Wasser fängt es aber schon bei + 75°,66 an zu kochen. Sein specif. Gewicht in Gasform = 3,4484 nach Gay-Lussac. Sein Gas hält bei + 9°,3 einer Quecksilbersäule von 0m,0626 Höhe das Gleichgewicht. Es destillirt unverändert über, brennt mit grünlicher Flamme und dem Geruch nach Salzsäure. In Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in ein Gemisch von Salzsäuregas, ölbildendem Gas, Wasserstoffgas und Kohle, womit sich das Rohr inwendig bekleidet, zersetzt. Von Wasser wird es beinahe nicht aufgenommen, von Alkohol und Aether aber leicht aufgelöst. Es löst Chlorgas auf, wird dadurch grünlichgelb und bekommt einen erstickenden Chlorgeruch. Das Chlor kann davon wieder abgeschieden werden, wirkt aber immer, wie wir weiter unten sehen werden, zersetzend darauf ein. So wohl Wasser, wie Alkalien ziehen das Chlor aus, ohne das Elaylchlorür zu zersetzen. Ammoniak wirkt in flüssiger Gestalt nicht darauf ein. Mischt man aber Ammoniakgas und gasförmiges Elaylchlorür, so zersetzen sie sich einander; es fällt Salmiak nieder, und Stickgas, so wie ein brennbares, noch nicht genauer untersuchtes Gas, mischen sich mit dem überschüssigen Ammoniakgase. Kalium wirkt zersetzend darauf. Nach Liebig wird in der Kälte nur Wasserstoffgas entwickelt und das Kalium bekleidet sich mit Chlorkalium, beim Erwärmen erhält man aber ein Gemisch von Wasserstoffgas, ölbildendem Gas, und Dämpfe von unzersetztem Elaylchlorür. Dumas behauptet aber, dass es durch Kalium gerade auf in Chlor und ölbildendes Gas zerlegt werde, so dass er sich dieser Zersetzung zur Analyse bediente. Mitscherlich gibt an, dass das mit wenig Wasser in Chlorgas der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzte Elaylchlorür in Salzsäure und es-

sigsaures Aethyloxyd verwandelt werde, wobei 4 Atome Chlorür mit 4 Atomen Wasser und 6 Atomen hinzugekommenen Chlor, 1 Atom essigsaures Aethyloxyd und 4 Doppelatome Chlorwasserstoffsäure bilden. Liebig hat dieses Resultat nicht erhalten können, und später hat Mitscherlich angegeben, dass dabei Salzsäure und fester Chlorkohlenstoff, nämlich das Sesquichlorür, $CCl^3$, gebildet werden.

Diese Aetherart ist der Gegenstand vieler analytischer Untersuchungen gewesen und hat aus dem oben angeführten Grunde, durch fremde Einmischungen, abweichende Resultate gegeben. Durch die Analysen von Dumas und Regnault, die später von Liebig bestätigt wurden, der früher von den ihrigen abweichende Resultate bekommen hatte, ist es nun entschieden, dass seine Zusammensetzung so ist, wie sie aus seiner Bildung aus gleichen Volumen von beiden Gasen folgt, nämlich:

| | Gefunden. | | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| | Dumas. | Regnault. | | |
| Kohlenstoff | 24,80 | 24,48 | 1 | 24,65 |
| Wasserstoff | 4,13 | 4,04 | 2 | 4,03 |
| Chlor | 71,07 | 71,28 | 1 | 71,32 |

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum ölbildendem Gas | = | 0,9804 |
| 1 Volum Chlorgas | = | 2,4405 |
| Verdichtet zu 1 Volum Elaylchlorür | = | 3,4209 |

was nahe mit Gay-Lussac's Wägung übereinstimmt. Sein Atom wiegt 620,289 und die Formel für seine Zusammensetzung ist $= 2CH^2 + 2Cl$. Man kann sie auch $= CH^2 + Cl$ geben; da aber das Chlor sich vorzugsweise zu 2 Atomen mit jedem Radical verbindet, so halte ich die erstere Formel für ein richtigeres chemisches Aequivalent, demzufolge das Elaylchlorür auch die Eigenschaft hat, vorzugsweise nach Doppelatomen Verbindungen einzugehen.

Wir haben gesehen, dass concentrirtes Kalibydrat das Elaylchlorür nicht zersetzt, dies ist auch der Fall mit anderen Aetherarten, die erst beim fortgesetzten Kochen mit verdünntem Kalihydrat zersetzt werden. Diese flüchtige Aetherart entgeht einer anhaltenden Wirkung zu schnell. Welche Wirkung das Einleiten seines Gases in eine kochende Kalilauge oder über Hydrat von Kalkerde oder Baryterde bei ei-

ner höheren Temperatur, die es aber sonst nicht zersetzt, hervorbringt, ist noch nicht untersucht.

Wird das Elaylchlorür in Alkohol aufgelöst und der Lösung Kalihydrat zugesetzt, so entsteht Chlorkalium und eine andere Chlorverbindung, die flüchtig ist und in Gasform davon abdestillirt werden kann. Diese Verbindung, welche weiter unten beschrieben werden soll, entsteht dadurch, dass 2 Atome Wasserstoff 1 Atom Kali zu Chlorkalium reduciren, während sich 2CH in statu nascenti mit $C^2 H^4 Cl$ zu $C^4 H^6 + Cl$ vereinigen, und dadurch ein Chlorid des Essigsäure-Radicals, das Acetylchlorid, gebildet wird. Dieser Versuch zeigt, dass das Elayl leicht Wasserstoff verliert und die Bildung anderer Radicale veranlasst, und dass also seine Verbindungen mit Sauerstoff und Sauerstoffsäuren vielleicht wenig Bestand haben und leicht zerstört werden. Verschiedene Chemiker haben sich diese Zersetzung so erklärt, dass das Elaylchlorür nicht eine den Aetherarten analoge Zusammensetzung habe, sondern dass es eine Verbindung von dem Chlorür des Essigsäure-Radicals mit Chlorwasserstoffsäure $= C^4 H^6 Cl + H Cl$ sei, und dass die erwähnte Zersetzung seiner Lösung in Alkohol mit Kalihydrat in der Wegnahme der Salzsäure bestehe. Diese Ansicht erklärt auf eine einfache Weise das angeführte Factum, aber man frägt dann, warum eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in Wasser nicht dieselbe Zersetzung bewirke, wenn fertig gebildete Salzsäure vorhanden ist? Und, vergleicht man diese Zusammensetzungsformel mit den äusseren Eigenschaften des Elaylchlorürs, z. B. mit seinem ätherartigen Geschmack und Geruch, seiner Neutralität, u. s. w., so wird diese Zusammensetzungsart weniger wahrscheinlich.

Ich erwähnte oben, dass das Elaylchlorür Chlor auflöse und dass dieses auf seine Zusammensetzung einwirke. Laurent hat gezeigt, dass, wenn es einem langsamen, mehrere Tage anhaltenden Strom von trocknem Chlorgas ausgesetzt wird, sich mit dem Chlor stets ein wenig Salzsäure entwickelt, wobei die Flüssigkeit weniger flüchtig wird und endlich gelinde Erwärmung verträgt. Während dem verliert es immer mehr Wasserstoff und endlich zeigen sich quadratische Schuppen von Kohlensesquichlorür, $C Cl^3$, darin, in welches es endlich gänzlich verwandelt werden soll. Wird die Operation

ration unterbrochen, so hat man eine Verbindung von veränderter Zusammensetzung. Sie enthält Kohlensesquichlorür, Chlor und Salzsäure aufgelöst. Die beiden letzteren werden durch Destillation abgeschieden, wobei sie zuerst mit einer kleinen Portion des neuen Körpers weggehen. Vielleicht könnten sie einfacher durch Wasser weggenommen werden. Wenn dann bei der Destillation das zuerst Uebergehende besonders aufgefangen und hierauf die Destillation nicht so weit fortgesetzt wird, bis alles übergegangen ist, um den Chlorkohlenstoff im Rückstande zu lassen, so bekommt man eine Zwischen-Portion, die rein ist. Sie bildet eine farbenlose Flüssigkeit von eigenthümlichem, aromatischen Geruch. Sie kann entzündet werden, brennt mit rusender, grüner Flamme, lässt sich unverändert überdestilliren, ist aber weniger flüchtig als das Elaylchlorür, dem sie sonst im Ansehen ähnlich ist. Von Kalihydrat wird sie unter Entwickelung von Wärme zersetzt. Laurent fand sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 14,3 | 2 | 14,550 |
| Wasserstoff | 1,3 | 2 | 1,188 |
| Chlor | 84,4 | 4 | 84,262 |

Atomgewicht = 1050,66. Sie besteht also aus 2CH + 2Cl, und ist nach dieser Zusammensetzungs-Ansicht ein Chlorid von dem Radical der Ameisensäure, entsprechend einem Oxyd desselben, welches $C^2H^2 + 2O$ sein würde. Weiter unten werden wir eine Verbindung von 2CH + 3Cl kennen lernen, die der Ameisensäure = $C^2H^2 + 3O$ entspricht. Da wir aus Gründen, die daselbst entwickelt werden sollen, die letztere Formylsuperchlorid nennen, so kann der obige Körper Formylsuperchlorür genannt werden, und sie entspricht vielleicht einer niedrigeren Säurestufe des Radicals der Ameisensäure.

Laurent hält ihre Zusammensetzung nicht für so einfach und giebt, gestützt auf die ihm eigenthümlichen theoretischen Ansichten, deren ich im Vorhergehenden in der Kürze erwähnte, dafür die Formel $C^4H^2Cl^6 + 2HCl$.

Man hat grosse Ursache zu vermuthen, dass sich das Elaylchlorür mit anderen Chlorüren verbinden könne, und dass das Antimonsuperchlorid das Elaylgas zu absorbiren vermag (Bd. IV. p. 704), gründet sich auf die Bildung einer

solchen Verbindung. Die Absorption geschieht mit grosser Heftigkeit, so dass die Masse sich erhitzt und braun wird, und auch Salzsäure entwickelt, wenn sie nicht künstlich abgekühlt wird. Das Chromsuperchlorid, welches Chromsäure chemisch gebunden enthält, absorbirt das Elaylgas mit so heftiger Erhitzung, dass die Masse oft Feuer fängt. Das Elayl wird dabei immer durch den Sauerstoff der Chromsäure zerstört, während niedrigere Chlorverbindungen von Chrom, mit Kohle und Chromoxyd vermischt, zurückbleiben. Was entsteht, wenn die Masse während der Absorption des Gases künstlich abgekühlt wird, ist nicht versucht. Inzwischen sind die Verwandtschaften des Elayls so schwach, dass es nicht auf solche Chloride einwirkt, die mit grösserer Verwandtschaft das additionelle Doppelatom zurückhalten, so wird z. B. das Elaylgas nicht von flüssigem Zinnchlorid absorbirt. Mit Chlorschwefel verbindet es sich ebenfalls nicht.

*Elaylchlorür - Elayloxyd*, Chloraetheral, ist von D'Arcet entdeckt worden, und ist die Verbindung, welche bei der Darstellung des Elaylchlorürs durch Zersetzung des Wassers neben Salzsäure gebildet wird. Man erhält es, wenn das rohe Product aus der wechselseitigen Einwirkung der Gase destillirt wird. So lange der Siedepunkt nicht + 85° übersteigt, geht nur Elaylchlorür über, das besonders aufgefangen wird. Nachdem der Siedepunkt zu steigen angefangen hat, hört bald alle Destillation auf, und fängt nicht eher wieder an, als bei + 140°, von wo er allmälig bis auf + 180° steigt, bei dem er sich dann erhält. Dann wird die Vorlage gewechselt und das, was hierauf bei + 180° destillirt, ist die neue Verbindung. Das vorher Uebergehende ist ein Gemisch von beiden.

Das Elaylchlorür-Elayloxyd beträgt zwischen ¼ und ⅕ von den erhaltenen Producten aus der Einwirkung der Gase auf einander. Es bildet eine äusserst leicht flüssige, farbenlose, klare Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, süsslichen, ätherartigen Geruch besitzt, fast wie Weinöl, aber sehr verschieden von dem des Elaylchlorürs. Es lässt sich leicht entzünden, und brennt mit grüner Flamme. Durch Wasser, Alkali und Schwefelsäure wird es zersetzt, indem sie das Oxyd zerstören und mehr oder weniger Chlorür abscheiden.

D'Arcet hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 34,45 | 4 | 34,7 |
| Wasserstoff | 5,41 | 8 | 5,5 |
| Sauerstoff | 10,80 | 1 | 10,5 |
| Chlor | 49,34 | 2 | 49,3 |

Es besteht also aus:

1 Atom Elaylchlorür $= 2C + 4H + 2Cl$
1 Atom Elayloxyd $= 2C + 4H + O$

1 Atom Elaylchlorür-Elayloxyd $= 4C + 8H + O + 2Cl$, oder $C^2H^4O + C^2H^4Cl$. Sein Atomgewicht ist 907,019.

D'Arcet, welcher es Chloraetheral nennt, betrachtet es als Aethyloxyd, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor vertauscht ist, nach der Formel $4C + {}^{8H}_{2Cl} + O$, gemäss der Dumas'schen Substitutions-Theorie, nach welcher in einem organischen Oxyd der Wasserstoff durch eine gleiche Anzahl von Chlor-Atomen ersetzt werden kann.

*Elaylbromür*, $\dot{E}l\,Br$, ist von Serullas entdeckt und von Regnault genauer beschrieben worden. Es wird erhalten, wenn man ölbildendes Gas von Brom bis zur Sättigung absorbiren lässt. Durch fremde Einmischungen in dem ölbildenden Gase entstehen dieselben Nebenproducte, welche durch dieselbe Reinigungs-Methode zu entfernen sind. Das Elaylbromür bildet eine farbenlose Flüssigkeit von angenehmem, ätherartigen Geruch und süsslichem Geschmack, ähnlich dem Chlorür. Auf Papier macht es einen Fettfleck, der bald verschwindet. Sein specif. Gewicht = 2,164 bei + 21°. Unter 0m,762 Druck kocht es bei + 129°,5. Zwischen — 12° und 15° schiesst es in Krystallen an, und gleicht dann dem Campher. Sein specif. Gewicht in Gasform = 6,485 (6,3734 nach der Rechnung). Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Von Kalium wird es in der Kälte zersetzt, es gibt Bromkalium und ein brennbares Gas; unter Beihülfe von Wärme erfolgt aber Explosion. Eine Lösung von Kalihydrat in Wasser verändert es nicht; löst man es aber in Alkohol und setzt dann Kalihydrat hinzu, so wird es auf ähnliche Weise, wie das Elaylchlorür zersetzt. Schwefelsäure wirkt darauf nicht. Chlorgas zersetzt es un-

ter dem Einfluss von Sonnenlicht, die Flüssigkeit wird gelb, es entwickelt sich Salzsäure, aber es setzt sich nichts Krystallinisches ab. Es besteht aus 1 Volum Bromgas und 1 Vol. Elaylgas, verdichtet zu 1 Vol. In 100 Theilen enthält es 16,382 Radical und 84,618 Brom. Sein Atomgewicht ist 1156,141.

*Elayljodür*, ${}^{2}_{4}El\,J$, ist von Faraday entdeckt und darauf von Regnault genauer untersucht worden. Faraday erhielt es auf folgende Weise: Man füllt eine Flasche mit ölbildendem Gas, bringt dann Jod hinein, verschliesst die Flasche und setzt sie den directen Strahlen der Sonne aus. Das Gas wird allmälig von dem Jod absorbirt, während sich eine krystallinische Verbindung erzeugt. Nachdem die Reaction beendigt ist, öffnet man die Flasche und giesst auf die Verbindung, welche Jod im Ueberschuss enthalten kann, eine schwache Auflösung von Kalihydrat. Das Alkali vereinigt sich mit dem freien Jod und lässt das Elayljodür ungelöst zurück. Dann wird es mit Wasser gewaschen, um es von anhängendem Alkali zu befreien.

Regnault bereitet es ohne Mitwirkung des Lichts auf folgende Weise: Man bringt Jod in einen langhalsigen Kolben, der in einem Wasserbade zwischen + 50° und + 60° erhalten wird, und leitet gut gereinigtes ölbildendes Gas hinein. Das Jod saugt das Gas ein und schmilzt, während sich oben in dem Kolben gelbe Nadeln sublimiren, die freies Jod enthalten und allmälig farblos glänzend werden, indem sie ölbildendes Gas absorbiren. Die ganze Masse wird endlich in einen gelben oder weissen pulverförmigen Körper verwandelt, von dem man den Ueberschuss von Jod durch Kalilauge wegnimmt, wobei er farblos, beim Trocknen nachher aber leicht gelb wird. Dies ist das Elayljodür, welches sich von den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen durch seine feste Form unterscheidet. Es besitzt einen durchdringend ätherartigen Geruch, der Kopfweh verursacht, und sein Geschmack ist süsslich. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, und so schwer, dass es in Schwefelsäure untersinkt. Es schmilzt bei + 78°, und erstarrt dann beim Erkalten zu einer aus Nadeln verwebten Masse. Das Elayljodür kann in einer Atmosphäre von ölbildendem Gas sublimirt werden, aber sowohl in der Luft als im luftleeren Raume wird es wenige Grade über seinem Schmelzpunkt zersetzt. Auch ohne

Mitwirkung von Wärme zersetzt es sich allmälig, besonders wenn es vom Licht getroffen wird, und wird dabei gelb. Beim Erhitzen in der Luft oder im luftleeren Raume werden die Bestandtheile gänzlich geschieden; in der Luft bekommt man Jodgas, Wasserstoffgas und Kohle bleibt zurück. Es ist schwierig anzuzünden und verlöscht bald; es lässt sich leicht zu Pulver zerreiben, wird nicht von Wasser aufgelöst, aber leicht von Alkohol und Aether, woraus es wieder anschiesst, dabei aber leicht gelb wird, besonders aus der Lösung in Aether. Die Lösung in Alkohol schmeckt erst süsslich, aber hierauf scharf und kratzend. Chlor und Brom treiben daraus das Jod aus und bilden die entsprechenden Chlor- und Brom-Verbindungen und Chlor- oder Bromjod. Schwefelsäure löst es nicht auf, werden sie aber zusammen erhitzt, so bilden sich Jodgas und ein brennbares Gas. Kalium zersetzt es in der Kälte. Verdünntes Kalihydrat wirkt nicht darauf in der Kälte, von concentrirtem wird es aber zersetzt, obgleich langsam. Seine Lösung in Alkohol wird durch Kalihydrat zersetzt, dabei entsteht Jodkalium, aber nicht dieselben Producte, wie bei dem Elaylchlorür und Elaylbromür, sondern andere, nicht genauer untersuchte, unter denen sich auch freigemachtes ölbildendes Gas befindet. Es ist nicht analysirt worden, aber es lässt sich vermuthen, dass es, wie die obige Formel ausdrückt, aus 1 Volum Jodgas und 1 Volum ölbildendem Gas bestehe. In diesem Fall ist sein Atomgewicht = 1757,334, und es enthält 11,1 Radical und 88,9 Jod.

*Schwefelsaures Elayl*, $C^2H^4\dddot{S}$. Regnault hat angegeben, dass, wenn man in einem Uförmigen Rohr die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure mit Elaylgas in Berührung bringt, sie sich unter Wärmeentwickelung verdichten und sich auf der inneren Seite des Rohrs eine weisse, krystallinische Substanz absetzt, die bei $+80°$ zu einem klaren, farblosen Liquidum schmilzt, und welche er aus $C^4H^8 + 2\dddot{S}$ bestehend fand. Beim Auflösen in Wasser verwandelt sie sich in Isaethionsäure und bildet mit Basen isaethionsaure Salze. Da die Isaethionsäure, nach dem, was darüber S. 205 angeführt worden ist, Unterschwefelsäure enthält, so kann es wohl wahrscheinlich sein, dass diese Unterschwefelsäure nicht erst bei dem Auflösen in Wasser gebildet wird, und dann besteht die

weisse krystallinische Verbindung aus $C^4H^8O+\ddot{\bar{S}}$. Beim Zusammentreffen mit Wasser verbindet sie sich dann chemisch mit 1 Atom Wasser zu $C^4H^{10}O^2+\ddot{\bar{S}}$, d. h. Aethylsuperoxyd-Unterschwefelsäure. Die Vereinigung des weissen Körpers mit wasserfreien Basen, besonders mit Ammoniakgas in trocknem und feuchtem Zustand, wird ohne Zweifel zur Entstehung von theoretisch interessanten Verbindungen Veranlassung geben.

### Alkohol unter dem Einfluss von Körpern, die den Sauerstoff leicht abgeben.

Nachdem wir die Körper abgehandelt haben, welche durch katalytische Zersetzung des Alkohols entstehen, will ich nun diejenigen aufführen, welche durch seine Oxydation auf nassem Wege entstehen. Zu diesen gehört wohl zunächst die Absorption von Sauerstoff aus der Luft, da aber diese eigentlich das ausmacht, was wir Essiggährung nennen, so werde ich sie erst in dem für diese Gährung besonders bestimmten Artikel abhandeln. Hier werde ich der Zusammensetzungsveränderungen erwähnen, die der Alkohol erleidet, wenn er mit solchen Körpern gelinde erhitzt wird, die leicht Sauerstoff abgeben, z. B. unterchlorigsauren Salzen, Mangansuperoxyd oder zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, Chromsäure, Königswasser, u. s. w. Zu diesen können auch die Sauerstoffsalze von Platin gezählt werden; da diese aber auch durch eine eigne Verwandtschaft des Platins einwirken, so werde ich der Zersetzung des Alkohols durch Platinsalze einen eignen Artikel widmen.

Der Producte von der Oxydation des Alkohols auf nassem Wege gibt es mehrere; sie variiren theils nach der Temperatur, theils nach den ungleichen relativen Verhältnissen von Alkohol und der oxydirenden Substanz, wobei es oft geschieht, dass, wenn der Alkohol mit Schwefelsäure vermischt worden ist, oder wenn Säuren sich darin bilden, auch Producte einer katalytischen Zersetzung entstehen und sich mit denen von der Oxydation vermischen. Die erste Einwirkung des Sauerstoffs auf Alkohol besteht darin, dass ein Doppelatom Alkohol, $C^4H^{12}O^2$, vier Atome Wasserstoff verliert, die sich zu Wasser oxydiren, worauf $C^4H^8O^2$ übrig bleibt. Dieses ist ein flüchtiger und sehr merkwürdiger Körper, der



von Liebig entdeckt worden ist, welcher ihm den Namen Aldehyd (zusammengesetzt aus den Anfangsbuchstaben der Worte Alkohol dehydrogenatus) gab. Geht die Oxydation noch weiter, so vereinigen sich 2 Atome Sauerstoff mit dem Aldehyd und es entsteht $C^4 H^8 O^4 = C^4 H^6 O^3 + \dot{H}$, d. h. wasserhaltige Essigsäure. Wenn dabei die Bildung von Aldehyd nicht immer ein bestimmtes Zwischenglied wäre, das im ersten Moment entsteht, so könnte man sagen, dass sich ein Doppelatom Alkohol direct mit 4 Atomen Sauertoff verbinde zu $4C + 12H + 6O = 4C + 6H + 3O + 3\dot{H}$, d. h. zu einer Verbindung von 1 Atom Essigsäure mit 3 Atomen Wasser. Greift der Oxydations-Process noch tiefer ein, wozu es aber eines reichlicheren Zutritts von Sauerstoff und einer höheren Temperatur bedarf, so verliert der Alkohol 8 Atome Wasserstoff, die sich zu Wasser oxydiren; und was übrig bleibt, verbindet sich mit 4 Atomen Sauerstoff zu $C^4 H^4 O^6 = 2C^2 H^2 O^3$ oder zu 2 Atomen Ameisensäure, die jedoch mit dem aus dem Wasserstoff des Alkohols neugebildeten Wasser in Verbindung bleiben, so dass man sagen kann, dass jedes einfache Atom Alkohol, $C^2 H^6 O$, vier Atome Sauerstoff aufnimmt und dadurch in $C^2 H^6 O^5 = C^2 H^2 O^3 + 2\dot{H}$, oder in wasserhaltige Ameisensäure mit 2 Atomen Wasser verwandelt werde. Der Verlauf von diesem Oxydations-Process ist also äusserst einfach und leicht zu fassen, nachdem er einmal ausgemittelt worden ist; aber dieses war keinesweges so leicht und einfach zu erforschen, weil diese Oxydations-Producte gewöhnlich alle zusammen gebildet werden, dadurch, dass die Temperatur der Flüssigkeit in Berührung mit dem Boden des Gefässes höher sein kann, als in der Oberfläche, und dadurch dass, nachdem der oxydirende Körper eine Portion Sauerstoff verloren hat, die relative Menge des Alkohols grösser wird, und die Oxydationsproducte deshalb verändert. Wenn wie gewöhnlich Schwefelsäure zu diesen Versuchen angewandt wird, so entsteht durch deren katalytischen Einfluss Aethyloxyd, welches sich mit Essigsäure und Ameisensäure verbindet, und man bekommt also auf ein Mal Aldehyd, essigsaures und ameisensaures Aethyloxyd, wasserhaltige Essigsäure und Ameisensäure, und dazu bisweilen freies Aethyloxyd. Alle hier aufgezählten Körper sind, mit Ausnahme des

Aldehyds, früher beschrieben worden. Ich werde hier also ausschliesslich abhandeln den:

*Aldehyd.* Dieser Körper wird, ausser den obigen, noch bei vielen anderen Gelegenheiten gebildet. Ich habe bereits S. 132 erwähnt, dass er entsteht, wenn die Dämpfe von Aether durch ein gelinde glühendes Rohr geleitet werden, und später werde ich noch mehrere Fälle nachweisen, in denen er hervorgebracht wird. Die beste Bereitungsmethode ist, nach Liebig's Vorschrift, folgende: 4 Theile 80procentigen Alkohols, 6 Th. Schwefelsäure, die vorher mit 4 Th. Wassers vermischt ist, und 6 Th. Braunstein werden mit einander bei sehr gelinder Wärme, und mit verschlossener und, weil der Aldehyd sehr flüchtig ist, stark abgekühlter Vorlage destillirt. Bei der Destillation wird wohl ein wenig Kohlensäuregas entwickelt, aber nicht mehr, als die übergehende Flüssigkeit aufgelöst enthalten kann. Wenn 6 Theile Flüssigkeit übergegangen sind, fängt das Destillat an, sauer zu werden. Dann beendigt man die Destillation.

Das Destillat wird in einer Retorte mit einem gleichen Gewicht von Chlorcalcium vermischt und im Wasserbade umdestillirt, bis davon 3 Theile übergegangen sind. Diese 3 Theile werden aufs Neue mit einem gleichen Gewicht Chlorcalcium vermischt, und davon 1½ Theile abdestillirt. Diese sind nun fast reiner Aldehyd. Dieses Destillat wird mit seinem doppelten Volum Aether vermischt und mit Ammoniakgas, welches man über grobes Pulver von geschmolzenem Kalihydrat streichen lässt, gesättigt. Bei der Sättigung mit Ammoniak entwickelt sich viel Wärme, weshalb das Gefäss in kaltes Wasser gestellt werden muss. Die Absorption des Ammoniakgases geht so schnell vor sich, dass man den Gasentwickelungs-Apparat mit einem Sicherheitsrohr versehen muss, um das Zurücksteigen des Aethergemisches zu vermeiden. Allmälig bilden sich dann farbenlose Krystalle, welche sich in dem Aether absetzen. Wenn der Aether nach freiem Ammoniak riecht, ist die Operation beendigt, und das Salz wird herausgenommen und 2 bis 3mal mit reinem Aether abgewaschen. Um daraus den Aldehyd zu scheiden, löst man 2 Theile davon in 2 Theilen Wassers auf, giesst die Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte mit wohlschliessender Vorlage, und setzt ein Gemisch von 3 Theilen Schwefelsäure und 4

Theilen Wasser hinzu. Die Vorlage muss mit einer Kältemischung sehr stark abgekühlt werden; beim gelinden Erhitzen geht dann der Aldehyd mit einer Art von Aufbrausen über, und wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu kochen, unterbricht man die Destillation. Das Destillat wird nun über ein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, wobei das Gefäss bei der Zumischung zu dem Chlorcalcium stark abgekühlt werden muss, wenn durch die Erhitzung, welche durch die Vereinigung des Chlorcalciums mit dem Wasser entsteht, nicht viel Aldehyd verloren gehen soll. Wird das Destillat dann nochmals über sein gleiches Volum Chlorcalcium rectificirt, so bekommt man reinen Aldehyd. Diese letztere Destillation muss beendet werden, wenn das Wasser im Wasserbade eine Temperatur von $+30^0$ erreicht hat.

Der reine Aldehyd ist eine klare, farbenlose Flüssigkeit, von eigenthümlichem, ätherartigen, erstickenden Geruch, der bewirkt, dass man bei der Respiration der mit seinem Gase vermischten Luft einen augenblicklichen Krampf in den Brustmuskeln bekommt, so dass man nicht athmen kann. Sein specif. Gewicht ist = 0,79 und sein Kochpunkt bei $+21^0{,}8$. Sein specif. Gewicht in Gasform = 1,532. Es hat grosse Verwandtschaft zum Wasser, mischt sich damit in allen Verhältnissen und erhitzt sich damit. Chlorcalcium scheidet ihn grösstentheils aus dem Wasser ab. Mit Aether kann er aus dem Wasser nicht ausgezogen werden. Mit Alkohol und Aether lässt er sich in allen Verhältnissen mischen. Seine Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Er kann entzündet werden und brennt mit einer blassen Flamme. In Berührung mit Luft saugt er allmälig Sauerstoff ein und verwandelt sich damit in höchst concentrirte Essigsäure, was besonders dann stattfindet, wenn er dabei von fein zertheiltem Platin berührt wird. Er löst Schwefel, Phosphor und Jod auf, ohne dass er dabei irgend eine Veränderung zu erleiden scheint. Chlor und Brom bilden damit Wasserstoffsäuren und, allem Anschein nach, dieselben ölartigen Körper, welche von Chlor mit Alkohol gebildet werden. Schwefelsäure wird davon geschwärzt und verdickt. Salpetersäure oxydirt ihn unter Entwickelung von Stickoxydgas zu Essigsäure. Mit einer gewissen Menge Silberoxyd verwandelt er sich in lampensaures, und mit noch mehr Silberoxyd in essigsaures Silberoxyd. Hierbei wird me-

tallisches Silber reducirt. Von Kalihydrat wird er zersetzt, die Flüssigkeit wird bald trübe, und beim Erhitzen scheidet sich nach einigen Augenblicken auf der Oberfläche ein harzartiger Körper ab, den Liebig *Aldehydharz* nennt. Bisweilen erleidet der Aldehyd auch in hermetisch verschlossenen Röhren eine Art von Veränderung. Er füllt sich nemlich mit einem Netzwerk von feinen Krystallen, die ein bei + 100° noch nicht schmelzbarer Körper sind, der sich ohne Rückstand in glänzenden Nadeln sublimirt. Diese Krystalle besitzen keinen Geruch, sind schwer löslich in Wasser, aber in Alkohol und Aether leicht löslich. Der übriggebliebene Aldehyd hat sich dabei in eine andere, weniger flüchtige Flüssigkeit verwandelt, die dem Acetal gleicht. Die Ursache dieser Veränderung, so wie der Vorgang dabei ist noch nicht näher ausgemittelt worden.

Der Aldehyd hat folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,711 | 4 | 55,024 |
| Wasserstoff | 8,991 | 8 | 8,983 |
| Sauerstoff | 36,198 | 2 | 35,963 |

Er hat also absolut dieselbe procentische Zusammensezzung, wie das essigsaure Aethyloxyd, aber nur die halbe Anzahl von einfachen Atomen und folglich auch nur ein halb so grosses Atomgewicht. Dass dieses ein nicht blos supponirtes Verhältniss ist, wird sowohl aus der Analyse des Ammoniaksalzes, als auch aus seinem specif. Gewicht in Gasform, welches genau die Hälfte von dem des essigsauren Aethyloxyds ist, bewiesen.

Die Zusammensetzung des Aldehyds verhält sich also zu der der wasserhaltigen Essigsäure, wie die des Benzoylwasserstoffs zu der der wasserhaltigen Benzoësäure. Beide nehmen 2 At. Sauerstoff aus der Luft auf und oxydiren sich zu wasserhaltiger Säure. Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, würde die rationelle Zusammensetzungsformel $C^4H^6O^2 + H$ sein, und aus diesem Gesichtspuncte verdienten die Verbindungen, welche von Chlor und Brom mit Aldehyd hervorgebracht werden, eine genauere Untersuchung, als die Vergleichung nach den äusseren Verhältnissen. Inzwischen verhalten sich Benzoyl und Aldehyd in anderen Fällen verschieden. Der Aldehyd bildet mit Ammoniak ein Salz, woraus er durch Säuren wieder ausgetrieben wird. Aber mit Kalihydrat bildet er kein Salz, son-



dern wird dadurch verharzt. Sein Verhalten zu Ammoniak gleicht einer wasserhaltigen Säure, sein Verhalten zu Kalihydrat ist davon ganz abweichend. Auf Lackmuspapier reagirt er nicht sauer. Nach Versuchen von Liebig wirkt Kalium nicht darauf bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Dies gleicht auch nicht dem Verhalten einor wasserhaltigen Säure; aber bei gelinder Erwärmung wird Wasserstoffgas entwickelt und ein Kalisalz gebildet, was wieder mit dem Verhalten einer wasserhaltigen Säure übereinstimmt. Alle diese Umstände zusammen erwogen, bezeichnen ein Verhältniss des Aldehyds zu der darin supponirten wasserhaltigen Säure, welches dem von Alkohol zum Aether ganz gleich ist. Der Alkohol ist so zusammengesetzt, als wäre er ein Hydrat von Aether, Säuren zersetzen ihn in Aether und Wasser, aber in anderen Fällen, wo es scheint, als müsste dieses Wasser-Atom mit der grössten Leichtigkeit abgeschieden werden können, hält er es mit einer Kraft zurück, die nicht von den stärksten Affinitäten überwunden wird. In beiden Fällen, d. h. bei dem Alkohol und dem Aldehyd, sind es die Verwandtschaften der Alkalien, die unwirksam sind. Es liegt also eine grosse Wahrscheinlichkeit in der Idee, dass der Aldehyd keine wasserhaltige Säure sei, dass er aber unter dem Einfluss von Reagentien in eine solche umgesetzt werden könne, und auch darin ist er dem Alkohol ähnlich, dass, so bald die Säure frei wird und Gelegenheit hat sich mit Wasser zu vereinigen, nicht die wasserhaltige Säure, sondern wieder Aldehyd entsteht. Setzen wir die Vergleichung mit dem Alkohol fort, so zeigt es sich, dass sein Atom vielleicht bestehen kann aus $C^2H^4O$, d. h. dass er nur die halbe Anzahl von einfachen Atomen enthalte. Dies aber ist Elayloxyd. Dann besteht er aus 2 Volumen ölbildendem Gas verbunden mit einem Volum Sauerstoffgas, aber

| | | |
|---|---|---|
| 2 Volumen Elaylgas wiegen | = | 1,9608 |
| 1 Volum Sauerstoffgas wiegt | = | 1,1026 |
| Verdichtet zu 2 Volumen Elayloxyd | = | 3,0634 |

woraus das Gewicht für 1 Volum = 1,5317 folgt, welches mit seinem specif. Gewicht in Gasform vollkommen übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung zeigt inzwischen nicht, dass die eben angeführte Vorstellung richtig sei, sie legt nur dar, dass sie möglich ist. Sie ist selbst wahrscheinlicher als die,

welche durch die Formel $C^4 H^6 O^2 + H$ ausgedrückt wird, und zwar aus dem Grunde, weil wir weiter unten eine Säure werden kennen lernen, deren Zusammensetzung durch $C^4 H^6 O^2$ ausgedrückt wird, die wohl schwerlich mit Wasserstoff verbunden anzunehmen ist, ungeachtet, von einer andern Seite, gesagt werden könnte, dass es ein mit dieser Säure isomerischer Körper sei.

Wie der Aldehyd zusammengesetzt betrachtet werden soll, ist also noch problematisch. Er ist Aldehyd, wie der Alkohol Alkohol ist, und, gleichwie dieser in Aethyloxyd und Wasser zersetzt werden kann, so gibt der Aldehyd unter dem Einfluss von Ammoniak und von Kalium zur Bildung einer Säure Veranlassung, die mit Ammoniumoxyd und Kali verbunden werden kann. Diese Säure entsteht, wenn aus dem Aldehyd 1 Atom Wasser abgeschieden wird, worauf $C^4 H^6 + O$ übrig bleibt, d. h. eine Säure, die das Radical der Essigsäure, welches wir Acetyl nennen wollen, mit einem Atom Sauerstoff verbunden enthält. Diese Säure muss dann den Namen Unteracetylige Säure bekommen.

Behandelt man, nach der Angabe von Laurent, das Formylsuperchlorür (p. 305) mit Kalihydrat in Stücken, so entsteht, ausser Chlorkalium und ameisensaurem Kali, ein flüchtiger Körper von so erstickendem Geruch, dass er vollkommen mit Ammoniakgas verglichen werden kann. Versucht man zu bestimmen, was dieser Körper sein kann, so ergibt sich, dass, wenn 2. Atome Formylsuperchlorür mit 3 Atomen Kalihydrat zersetzt werden, 3 Atome Chlorkalium und 1 Atom Ameisensäure entstehen und 1 Atom Formyl dabei übrig bleibt, um sich mit 1 Atom Sauerstoff aus dem Kali zu vereinigen, und, wenn es zugleich 1 Atom Wasser aufnimmt, ein Aldehyd entsteht, welcher, im Fall sich der Schluss durch weitere Untersuchungen als richtig erweisen sollte, Formyl-Aldehyd genannt werden kann, weil es gewöhnlicher Aldehyd ist, worin 1 Atom Acetyl gegen ein Atom Formyl vertauscht ist; er kann mit $C^2 H^2 O + \dot{H}$ bezeichnet werden, gleichwie der gewöhnliche mit $C^4 H^6 O + \dot{H}$. Ich wiederhole jedoch hier ausdrücklich, dass diese Körper nicht als wasserhaltige niedrigere Säurestufen, sondern als eigenthümliche organische Oxyde zu betrachten sind, die durch Subtraction von 1 At.

Wasser zu niedrigeren Säurestufen reducirt werden können. Sie sind mit den Alkoholarten so nahe verwandt, dass, wenn man zwischen beiden eine Vergleichung machen will, Alkohol als eine Klasse von Körpern definirt werden kann, die, durch Subtraction von 1 Atom Wasser von ihren Elementen, in ein elektropositives, d. h. basisches organisches Oxyd, verwandelt werden, welches in statu nascenti unter dem Einfluss von Alkali wieder Wasserstoff und Sauerstoff aufnimmt und sich in Alkohol verwandelt. Die Aldehyde können als organische Oxyde definirt werden, welche durch Subtraction von 1 Atom Wasser von ihren Elementen, zu einem elektronegativen d. h. sauren Oxyd verwandelt werden, das unter dem Einfluss von Säuren mit den Elementen von 1 Atom Wasser wieder in Aldehyd verwandelt wird.

Zufolge dieser Betrachtungen kann ich nun das Radical der Essigsäure nach analogen Ansichten wie das des Aethyloxyds abhandeln, und werde über dieses Radical und seine Verbindungen mit Salzbildern anführen, was wir darüber ausgemittelt zu haben glauben.

*Acetyl*, $\overset{4}{_6}A$, Essigsäure-Radical, von einigen französichen Chemikern Aldehydène genannt, ist noch nicht in isolirter Gestalt dargestellt worden, wenn nicht das Weinöl, welches bei der Bereitung von Aether durch Vermischung des Alkohols mit Schwefelsäure vor der Destillation, mit dem zuletzt Uebergehenden von Aether unter Entwickelung von Schwefligsäuregas erhalten wird, dieser Körper sein sollte, worüber jedoch bis jetzt noch Versuche fehlen. Seine Zusammensetzung ist, wie wir gesehen haben, damit übereinstimmend, aber es kann sehr wohl ein mit dem Acetyl nur isomerischer Körper sein. Das Acetyl besteht aus:

| | Atome. | |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 oder 4 | 89,90 |
| Wasserstoff | 3 » 6 | 10,91 |

Sein Atomgewicht ist 171,595 und sein Doppelatom = 343,190.

Wir kennen davon Verbindungen mit Salzbildern und Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. Mit dem Sauerstoff bildet es nicht weniger als 3 Säuren, die unteracetylige Säure, die acetylige Säure und die Acetylsäure oder Essigsäure. Da

seine Verbindungen mit den Salzbildern uns mehrere wichtige Data für die Bestimmung der Zusammensetzung der Säuren liefern, so werde ich sie zuerst aufführen.

*Acetylchlorid*, $^{4}_{6}\mathrm{A}\,\mathrm{\bar{C}l}$, von Regnault entdeckt und von ihm Chlorure d'aldehydène genannt. Man erhält es, wenn das Elaylchlorür (Öl des ölbildenden Gases, S. 300) in Alkohol gelöst und dazu ein wenig Kalihydrat gesetzt wird. Die Lösung geschieht in einer Flasche, die wohl verschlossen wird. Das Gemisch wird einige Stunden hingestellt und unterdessen häufig umgeschüttelt. Dabei fällt Chlorkalium nieder, und, wenn sich dieses nicht mehr vermehrt, versieht man die Oeffnung der Flasche mit einem Kork, durch welchen ein Gasleitungsrohr geht, welches mit einem passenden Apparat in Verbindung gesetzt ist, so dass das Gas durch Schwefelsäure und hierauf zu einem Quecksilberapparat geführt werden kann. Dann wird die Flasche in warmes Wasser gestellt, welches man allmälig erhitzt, bis die Entwickelung des Gases beginnt. Mit ihm gehen Alkoholdämpfe weg, die aber von der Schwefelsäure absorbirt werden. Das gasförmige Acetyloxyd besitzt einen eigenthümlichen zwiebelähnlichen Geruch; es verdichtet sich bei — 17° zu einem farblosen Liquidum. Das Gas hat 2,166 specifisch. Gewicht. Durch den elektrischen Funken wird es nicht zersetzt, und Kalium wirkt nicht darauf bei gewöhnlicher Lufttemperatur; beim Erhitzen geräth es aber damit ins Glühen unter Bildung von Chlorkalium, Abscheidung von Kohle und Erzeugung eines krystallinischen Sublimats, welches im Ansehen dem Naphthalin gleicht. Das Gas wird von Alkohol absorbirt, von Wasser aber wenig. Sein Verhalten zu Sauerstoffgas, Chlorgas, Aether, Kalihydrat, Baryterde, u. s. w., ist nicht untersucht worden. Es besteht nach Regnault's Analyse aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 38,09 | 4 | 38,91 |
| Wasserstoff | 4,87 | 6 | 4,76 |
| Chlor | 57,03 | 2 | 56,33 |

Sein Atomgewicht ist 785,845. Seine Entstehung aus dem Elaylchlorür durch Kali ergibt sich aus folgendem Schema:

2 At. Elaylchlorür $= 4C + 8H + 4Cl$
1 At. Kali $= K + O$
$= 4C + 8H + 4Cl + K + O$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 At. Acetylchlorid | = | 4C + 6H + 2Cl | | |
| 1 At. Wasser | = | 2H | | + O |
| 1 At. Chlorkalium | = | | 2Cl + K | |
| | = | 4C + 8H + 4Cl + K + O | | |

Berechnet man nach der angeführten procentischen Analyse den Chlorgehalt in einem Volum des Gases, so findet man, dass er genau ½ Volum Chlor in Gasform ausmacht, die übrigbleibende Hälfte ist also Acetylgas. ½ Volumen Chlorgas wiegt 1,22015 und, wird dieses von 2,166, dem Gewicht von 1 Volum Acetylchloridgas, abgezogen, so bleiben 0,94585 für ½ Volum Acetylgas übrig, woraus folgt, dass 1 Volum Acetylgas = 1,8917 wiegt. Wir können dies auf folgende Weise controliren:

| | |
|---|---|
| 2 Volumen gasförmiger Kohlenstoff | = 1,6856 |
| 3 Volumen Wasserstoffgas | = 0,2064 |
| Verdichtet zu 1 Volum Acetylgas | = 1,8920 |

wodurch also das gefundene und berechnete specifische Gewicht sich einander bestätigen. Das Acetylchlorid besteht also aus gleichen Volumen Acetyl und Chlor, ohne Verdichtung mit einander verbunden. Weiter unten werden wir sehen, dass wahrscheinlich auch eine der Essigsäure proportional zusammengesetzte Verbindung von Chlor und Acetyl existirt.

*Bromacetyl.* Davon sind zwei Verbindungen bekannt, beide von Regnault entdeckt und analysirt.

*Acetylbromid*, $\overset{4}{\underset{6}{A}}$ Br, wird aus Elaylbromid auf dieselbe Weise erhalten, wie beim Acetylchlorid angeführt worden ist, aber das Gas darf nicht durch Schwefelsäure geleitet werden, weil es dadurch zersetzt wird, sondern statt dessen durch eine schmale und hohe Wassersäule und darauf durch Chlorcalcium zum Quecksilberapparat. Das Gas gleicht in seinen Eigenschaften dem Chlorid, aber es verdichtet sich leichter, so dass man dieses Bromid flüssig erhalten kann, wenn sein Gas in eine mit einem Gemenge von zerstossenem Eis und Kochsalz umgebene kleine Vorlage geleitet wird. Man erhält eine leichtflüssige, farbenlose Flüssigkeit, die einen zwiebelähnlichen Geruch und ein specif. Gewicht von 1,52 besitzt. Ihr Kochpunkt liegt unter 0°. Das specif. Gewicht des Gases = 3,691. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 22,474 | 4 | 23,136 |
| Wasserstoff | 2,923 | 6 | 2,833 |
| Brom | 74,603 | 2 | 74,031 |

Sein Atomgewicht ist 1331,486, und es besteht aus gleichen Volumen Acetyl und Brom, ohne Verdichtung.

1 Volum Acetylgas = 1,8920
1 Volum Bromgas = 5,3934

2 Volumen Acetylbromid = 7,2854

Die Hälfte davon ist = 3,6427, was nahe mit dem Versuch übereinstimmt.

*Acetylsuperbromid*, $\overset{4}{\underset{6}{}}\text{A}\,\text{Br}^3$, wird erhalten, wenn man das vorhergehende in flüssiger Gestalt mit seiner doppelten Gewichtsmenge, oder etwas weniger Brom vermischt, die Flasche wohl verschliesst und dem Sonnenlicht aussetzt. Die neue Verbindung, welche dann entsteht, ist nicht mehr so flüchtig und enthält einen Ueberschuss von Brom, der mit Kalilauge weggenommen werden kann. Dieser Ueberschuss von Brom wirkt leicht auf die Zusammensetzung des Superbromids ein, wobei sich Bromwasserstoffsäure entwickelt. Das Superbromid bildet eine farbenlose Flüssigkeit, die so schwer ist, dass sie in Schwefelsäure untersinkt, und deren Kochpunkt höher ist, als + 100°. Im Ansehen ist sie dem Elaylchlorür so ähnlich, dass Regnault sie anfänglich für Elaylbromür hielt. Sie besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 9,377 | 4 | 9,33 |
| Wasserstoff | 1,304 | 6 | 1,14 |
| Brom | 89,319 | 6 | 89,53 |

Sein Atomgewicht ist 1810,65. Wird das Acetylbromür trocknem Chlorgas ausgesetzt, so wird dieses absorbirt, und es entsteht eine weniger flüchtige Flüssigkeit, die Regnault für Elaylchlorür hält, die aber offenbar ein Gemisch von 1 Atomgewicht Superbromid mit 2 Atomgewichten Superchlorid von Acetyl, die, wie wir gesehen haben, dem Elaylchlorür ähnlich sind, sein muss.

*Acetyljodid*, $\overset{4}{\underset{6}{}}\text{A}\,\text{J}$, wird auf gleiche Weise, wie die vorhergehenden, erhalten, und ist ebenfalls von Regnault entdeckt worden. Es ist weniger flüchtig, wie diese, destillirt von dem Alkohol erst zwischen + 50° und + 60° über, und kann

kann in einer abgekühlten Vorlage aufgesammelt werden. Es geht zugleich ein wenig Elaylgas, worin eine Portion des Jodids verdunstet ist, über, was anzudeuten scheint, dass das Elayljodür gleichzeitig auf mehrfache Weise durch Kalihydrat zersetzt werden kann, was mit den vorhergehenden nicht der Fall ist. Das Jodid gleicht dem Bromid vollkommen, aber es ist weniger flüchtig.

**Regnault's** Versuche, aus diesen Verbindungen das Acetyl zu reduciren, wollten nicht glücken. Er legte Kalium in das flüssige Bromid. Das Kalium überzog sich mit ein wenig Bromkalium und damit hörte die Einwirkung auf. Wenn das Gas des Bromids über erhitztes Eisen geleitet wurde, so entstand nicht eher eine Einwirkung, als bei einer Temperatur, die das frei gewordene Acetyl zersetzte in Kohle und Kohlenwasserstoffgase.

*Unteracetylige Säure*, $\overset{4}{\dot{A}}_6$, ist die Säure, welche durch den Einfluss von Ammoniak und von Kalium aus Aldehyd gebildet wird, und die im wasserhaltigen Zustande mit Aldehyd isomerisch ist und in dasselbe übergeht. Wir können nun ihre Zusammensetzung bestimmen. Sie muss nemlich bestehen aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Acetyl | Kohlenstoff | 68,989 | 77,437 |
| | Wasserstoff | 8,448 | |
| Sauerstoff | | | 23,563 |

Ihr Atomgewicht ist 443,191. Die wasserhaltige Säure besteht aus 79,758 Säure und 20,242 Wasser. Verbinden sich 2 Atome Kohlenstoff und 3 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Chlor zu Acetylchlorid, und besteht diese Verbindung aus gleichen Volumen Acetyl und Chlor, so folgt daraus, dass sich 2 Volumen Acetylgas mit 1 Volum Sauerstoff verbinden müssen, und dass also die unteracetylige Säure aus 2 Atomen Acetyl und 1 Atom Sauerstoff besteht, wodurch sie also in Betreff ihrer Zusammensetzung der unterphosphorigen Säure gleicht. Dass ihre Bestandtheile in Gasform in einem solchen Verhältniss verbunden sind, kann man aus dem specif. Gewicht des Aldehyds auf folgende Weise berechnen:

| | |
|---|---|
| 1 Volumen Acetylgas | = 1,8920 |
| ½ Volumen Sauerstoffgas | = 0,5513 |
| 1 Vol. unteracetylige Säure | = 2,4433 |

Daraus ist zu ersehen, dass hier, wie bei den unorganischen Körpern *) und bei der Verbindung des Aethyls mit Sauerstoff, sich 2 Volumen des einen Gases mit einem Volum des anderen Gases verbinden, und sich von 3 zu 2 Volumen verdichten. Wenn nun 1 Volum unteracetylige Säure sich mit 1 Volum Wassergas verbindet ohne Verdichtung, so bekommt man das specif. Gewicht der wasserhaltigen, mit dem Aldehyd isomerischen, unteracetyligen Säure auf folgende Weise:

1 Volum gasförmige unteracetylige Säure = 2,4433
1 Volum Wassergas = 0,6202
2 Vol. wasserhaltige unteracetylige Säure = 3,0635

Die Hälfte davon, oder 1 Volum, wiegt dann 1,53175, welches wir vorhin als das durch Versuche gefundene specif. Gewicht des Aldehydgases bezeichnet haben **). Die rationelle Zusammensetzungsformel der unteracetyligen Säure, wird also mit $2C^2H^3 + O = \text{C}^2H^3 + O$ ausgedrückt.

Wir kennen von dieser Säure bis jetzt nicht mehr als das Kalisalz und das Ammoniaksalz. Man hat noch nicht versucht, die Säure durch doppelte Zersetzung in andere Salze überzuführen, mit der einzigen Ausnahme von Silberoxyd, wobei jedoch ein Doppelsalz erhalten wird. Diese Salze bilden das Aldehyd wieder, wenn sie mit wasserhaltigen Säuren zersetzt werden, wodurch sie sich mit der grössten Leichtigkeit zu erkennen geben.

*Unteracetyligsaures Kali*, $\dot{K}\,{}_{6}^{4}\dot{A}$, entsteht, wenn Kalium unter gelinder Erwärmung in Aldehyd oxydirt wird; dabei entwickelt sich Wasserstoffgas in Menge, und das Salz bildet mit dem übrig bleibenden Aldehyd eine syrupdicke Flüs-

---

*) Im Wassergas, Kohlensäuregas, Schwefelwasserstoffgas, Stickoxydulgas und in der unterchlorigen Säure.

**) Wir haben gesehen, dass dasselbe specif. Gewicht auch mit einer anderen Zusammensetzungs-Ansicht übereinstimmt. Ich muss daher in Betreff dieser specif. Gewichte von gasförmigen Körpern bemerken, dass sie niemals etwas in Betreff der Zusammenparungsweise der Bestandtheile, sondern nur den Verdichtungszustand beweisen. Da dieser aber bisweilen nach ungleichen Zusammenparungsweisen verschieden sein kann, so dienen sie uns in solchen Fällen als Beweise, dass die Verbindung nicht aus einer solchen Zussammenparung besteht, die nicht mit dem specif. Gewicht in Gasform übereinstimmt.

sigkeit, die im luftleeren Raum zu einem weissen Salz eintrocknet, welches schwach alkalisch schmeckt und sich in der Luft nicht färbt.

*Unteracetyligsaures Ammoniak*, $\dot{\text{N}}\text{H}^4\,{}^4_6\dot{\text{A}}$, Aldehydammoniak, wurde von Döbereiner entdeckt, der jedoch nicht seine Zusammensetzung ausmittelte, die erst von Liebig, im Zusammenhang mit der Entdeckung des Aldehyds, erforscht wurde. Dieses Salz wird erhalten, wenn Aldehyd und Ammoniak mit einander in Berührung kommen; dann bildet ein Doppelatom Ammoniak mit 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff aus dem Aldehyd Ammoniumoxyd, welches sich mit der übrig bleibenden unteracetyligen Säure vereinigt. Liebig hat gezeigt, dass dieses Salz auch erhalten werden kann, wenn man wasserfreies salpetrigsaures Aethyloxyd mit trocknem Ammoniakgas sich sättigen lässt. Dabei gehen aus dem Aethyloxyd, $C^4H^{10}O$, vier Atome Wasserstoff weg, die sich mit 2 Atomen Sauerstoff aus der salpetrigen Säure zu Wasssr vereinigen, wobei Stickoxydulgas entwickelt wird, und die übrig bleibende unteracetylige Säure sich mit dem Ammoniak verbindet. Aus dem Aldehyd wird es nach Liebigs Vorschrift auf folgende Weise erhalten: Man vereinigt Aldehyd mit trocknem Ammoniakgas. Daraus entsteht eine feste krystallisirte Masse; aber es ist besser, das Aldehyd bei der Sättigung mit Aether zu verdünnen, weil die Krystalle viel Aldehyd einschliessen, was dann nicht gesättigt werden würde. Man erhält es auch durch Sättigung der Lösung des Aldehyds in Wasser mit liquidem Ammoniak und freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit. Am schönsten wird das Salz krystallisirt erhalten, wenn es bis zur Sättigung in Alkohol aufgelöst wird, worauf man die Lösung mit Aether mischt und in Ruhe lässt. Auch aus Acetal nnd Essigsäure krystallisirt es sehr regelmässig beim langsamen Erkalten. Es bildet spitze Rhomboëder, deren Endkanten einen Winkel von 85° machen. Die Endkanten werden oft durch quer abgestumpfte Flächen ersetzt. Die Krystalle sind farbenlos, glänzend, durchsichtig, stark lichtbrechend, besitzen die Härte des Hutzuckers, sind leicht zu pulverisiren, riechen terpenthinartig, schmelzen zwischen + 70° und + 80° und destilliren bei + 100° unverändert über. Die Dämpfe desselben sind entzündlich und brennen. Es bräunt

Curcumapapier und seine Lösung reagirt alkalisch. Von Wasser wird es in allen Verhältnissen aufgelöst, weniger leicht von Alkohol und wenig von Aether. An der Luft wird es, besonders unter Mitwirkung von Licht, gelb, und riecht nach verbrannten Thierstoffen. Wird das gelb gewordene Salz im Wasserbade destillirt, so geht reines unteracetyligsaures Ammoniak über, während eine braune Masse zurückbleibt, die essigsaures Ammoniak und eine andere Ammoniakverbindung enthält.

Wird eine concentrirte Auflösung von unteracetyligsaurem Ammoniak mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht ein weisser, feinkörniger Niederschlag, der in reinem Wasser auflöslich ist, der aber mit Alkohol, worin er schwer löslich ist, gewaschen werden kann. Dieser Niederschlag enthält, neben unteracetyliger Säure und Ammoniak, Salpetersäure und Silberoxyd. Wird der Niederschlag in Wasser aufgelöst und die Lösung erwärmt, so fällt die Hälfte des Silbers in metallischer Gestalt nieder, während Aldehyd und Ammoniak in Menge entwickelt werden. Liebig hat dieses Salz analysirt und darin gefunden $16C + 44H + 6N + 13O + 2\dot{A}g$. Dies entspricht der Formel: $\dot{A}g\,\overset{::}{\bar{N}} + 2\dot{\bar{N}}\bar{H}^4\,{}^4_6\dot{A} + \dot{A}g\,{}^4_6\dot{A}^2 + 2\dot{\bar{H}}$, was also voraussetzt, dass 2 Atome unteracetylige Säure sich mit 1 At. Silberoxyd, oder dass 3 At. Säure sich mit 2 Atomen Ammoniak verbunden haben. Das erstere ist zu dem Grunde wahrscheinlicher, weil der halbe Silbergehalt unter Entwickelung von Aldehyd ausgefällt wird. Inzwischen ist es wohl wahrscheinlich, dass dieses Salz eine andere Zusammensetzung, als die hier angeführte, habe.

*Acetylige-Säure*, ${}^4_6\dot{A}$; wir haben gesehen dass der Aldehyd, in Wasser aufgelöst und mit Silberoxyd vermischt, das Silberoxyd beim gelinden Erwärmen zu Metall reducirt, dass in der Auflösung ein Silbersalz entsteht, und dass, wenn das Silberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist, auch dieses reducirt und in essigsaures Silberoxyd verwandelt wird. Bei diesen Reductionen bekleidet sich die innere Fläche des Glases mit einem spiegelglänzenden Ueberzug von Silber. Es wird dabei nichts Gasförmiges entwickelt. Wird eine zur Ausfällung des Silberoxyds genau getroffene Menge von Salzsäure zu der Lösung gesetzt, so bekommt man die neue

Säure in der Flüssigkeit aufgelöst. Sie kann dann mit Kali oder Baryterde gesättigt und die Salzlösung abgedunstet werden, um darauf die Säure in concentrirterer Form durch stärkere Säuren wieder auszutreiben. Das Silberoxyd kann auch mit Kali- oder Baryterde-Hydrat ausgefällt werden, aber dann muss man das Silberoxyd sogleich abscheiden, weil, wenn das Gemisch im Geringsten erwärmt wird, die Säure in dem neuen Salz sich auf Kosten des Oxyds zu Essigsäure oxydirt. Diese neue Säure ist übrigens in ihrem concentrirteren Zustande nicht untersucht. Liebig hält sie für dieselbe Säure, welche durch Oxydation des Alkohols oder Aethers in der Luft an einem glühenden Platindraht gebildet wird, und welche den zweiten Oxydationsgrad des Acetyls ausmacht. Diese Ansicht ist höchst wahrscheinlich, sie ist aber durch keine Analyse unterstützt worden, sondern beruht auf der Thatsache, dass sie aus Aldehyd auf Kosten des dabei sich reducirenden Silberoxyds gebildet wird, und dass diese Säure, sowohl für sich als in ihren Salzen, noch mehr Silberoxyd reducirt und in Essigsäure übergeht. Sie ist also eine Oxydationsstufe zwischen der Acetylsäure und der unteracetyligen Säure. Aus diesem Grunde hat er sie acetylige Säure genannt. Sie besteht dann aus:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Acetyl | Kohlenstoff | 56,29 | 63,18 | 2 |
| | Wasserstoff | 6,82 | | |
| Sauerstoff | | | 36,82 | 2 |

Ihr Atomgewicht ist 543,191; ihre Sättigungscapacität = 18,41, oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt. Keines ihrer Salze ist genauer untersucht worden. — Da es sehr wahrscheinlich ist, dass die Säure, welche aus Aetherdämpfen an einem glühenden Platindraht gebildet wird, dieselbe Säure ist, so werde ich hier anführen, was wir über diese Säure wissen. Sie ist zuerst von Daniell beschrieben worden, welcher sie

*Lampensäure und Aethersäure* nannte. Umgibt man den Docht einer Lampe, die Alkohol oder Aether enthält, mit einem Spiral von Platindraht, und erhitzt den Draht bis zum Glühen, ohne den Alkohol oder Aether zu entflammen, so fahren sie auf der Oberfläche des Platindrahts fort zu verbrennen, so lange noch Flüssigkeit in der Lampe übrig ist. Aus diesem Grunde wird diese Lampe, nach ihrem Erfinder, Davy's Glühlampe genannt. Stellt man sie so, dass die

Verbrennungsproducte in einen Abkühlungsapparat, z. B. einen Helm mit Ableitungsrohr, geleitet werden, so verdichten sie sich, und man erhält eine saure Flüssigkeit, die, ausser Lampensäure, Essigsäure, Ameisensäure, essigsaures Aethyloxyd, neutrales und basisches (Acetal), Aldehyd, von dem jedoch der grösste Theil, wie man am Geruch erkennt, mit der Luft weggeführt wird, unzersetzten Alkohol oder Aether und Wasser enthält. Weil Aldehyd dabei gebildet wird, gleichzeitig mit Essigsäure, so geht hieraus hervor, dass auch die zwischen denselben befindliche Oxydationsstufe von Acetyl unter den Producten sich befinden müsse.

Daniell sammelte auf die angeführte Weise mehrere Tage lang das saure, flüssige Product der Verbrennung in der Glühlampe auf, verdunstete es gelinde, bis der Alkohol und Aether weggegangen waren, und bekam dann eine saure Flüssigkeit von 1,015 specif. Gewicht; sie war farbenlos, roch scharf, reizte Nase und Augen, und schmeckte eigenthümlich sauer, brennend. Ihr, sie auszeichnender Charakter bestand darin, dass sie verschiedene Metallsalze reducirte. Eine Auflösung von neutralem Platinchlorid wird mit einer so heftigen Gasentwickelung reducirt, dass die Masse übersteigt; Silber-, Gold- und Quecksilber-Salze werden reducirt, und mit Mangansuperoxyd wird Kohlensäuregas entwickelt. Die Entwickelung dieses letzteren zeigt jedoch, dass seine Säure viel Ameisensäure enthalten hat, deren Vorhandensein später auch durch O'Connel nachgewiesen wurde. Daniell hat eine Analyse seiner Säure mitgetheilt, allein dazu muss er eine sehr wasserhaltige Säure angewandt haben, da der Wasserstoffgehalt ⅓ von dem des Kohlenstoffs betrug, und der Sauerstoffgehalt dadurch um so viel höher wurde.

Bei späteren Versuchen über diese Säure glaubte er zu finden, dass sie eigentlich nichts anderes sei, als Essigsäure, aber chemisch verbunden mit einem fremden Körper, welcher ihr die Eigenschaft ertheile, die Metallsalze zu reduciren. Die Veranlassung zu dieser Ansicht war, dass er salpetrigsaures Aethyloxyd in der Glühlampe oxydiren liess, und dabei einen harzartigen Körper (Aldehydharz, wovon weiter unten) bekam, welcher diese reducirende Eigenschaft besass. Dieses Harz war stickstoffhaltig, wahrscheinlich durch Ammoniak gebildet auf Kosten des Stickstoffs der salpetrigen Säure.

Inzwischen zeigen Daniell's Versuche über die Verbindung der Lampensäure mit Salzbasen, dass er ausser Essigsäure und Ameisensäure noch eine andere Säure gehabt habe, die von diesen abweichende Salze gab. Seine Analyse des Natronsalzes stimmt nahe mit der theoretischen Zusammensetzung von acetyligsaurem Natron überein. Die des Barytsalzes weist eine grosse Einmischung von Essigsäure aus. Die lampensauren Salze erhält man durch Auflösung von kohlensauren Basen in Lampensäure. Sie haben einen eigenen stechenden Geschmack, brennen anfangs, wie die weinschwefelsauren Salze, mit Flamme und verglimmen dann wie Kohle. Stärkere Säuren treiben daraus die Lampensäure unverändert aus. Das Kalisalz schiesst schwierig in farblosen, prismatischen Krystallen an, die in der Luft feucht werden. Das Natronsalz schiesst noch schwerer an und ist zerfliesslicher als das Kalisalz. Das Ammoniaksalz wird beim Abdampfen braun und verflüchtigt sich noch unter + 100°, wobei es wie verbrennende Thierstoffe riecht. Das Barytsalz krystallisirt in Nadeln, die in der Luft feucht werden. Das Kalksalz ist zerfliesslich. Das Talkerdesalz hat einen süsslichen, zusammenziehenden Geschmack. Das Bleioxydsalz schiesst in farblosen, in der Luft unveränderlichen Krystallen an. Eisenoxydsalze werden von lampensaurem Alkali blutroth gefärbt. Das Kupferoxydsalz ist mit blauer Farbe in Wasser auflöslich und gibt blaue rhomboëdrische Krystalle. Die Auflösung setzt beim Kochen viel von einem rothen Niederschlag ab. Quecksilberoxyd zersetzt die Lampensäure und gibt essigsaures Oxydul. Silberoxyd wird in geringer Menge und mit grünlicher Farbe aufgelöst; beim Erwärmen fällt metallisches Silber nieder.

O'Connel hat, seitdem die Versuche über die acetylige Säure bekannt geworden waren, durch Versuche darzulegen gesucht, dass die Lampensäure hauptsächlich ein Gemisch von Ameisensäure und Essigsäure sei. Seine Versuche beweisen unbestreitbar, dass Ameisensäure darin enthalten ist, weil bei der Reduction von Silbersalzen, u. s. w., Kohlensäuregas entwickelt wird, aber sie beweisen nicht, dass die erhaltene Essigsäure nicht durch weitere Oxydation der acetyligen Säure entstanden ist, und die Frage ist also noch unentschieden. Auf die gewöhnliche Weise, wie der Versuch

angestellt wird, kann auch nichts ausgemittelt werden, weil man dieselben Producte niemals zweimal erhalten kann, daher haben die verschiedenen Chemiker, welche sich mit Versuchen hierüber beschäftigten, ungleiche Resultate angegeben, die auf dem ungleichen Zutritt von Sauerstoff, wodurch die unvollkommene Verbrennung hervorgebracht wird, so wie auch auf der mehr oder weniger passenden Vorrichtung zur Verdichtung der Producte beruhen. Um in dieser Beziehung bestimmte Resultate zu erhalten, müsste man das Platin über Alkohol oder Aether glühen lassen in einer tubulirten Retorte, die mit einer tubulirten und abgekühlten Vorlage versehen ist; ein Glasrohr müsste die Luft durch den Tubulus der Retorte in die Flüssigkeit führen, und aus dem Tubulus der Vorlage beständig Gas ausgesogen werden, indem man ihn mit einem passenden Wassersaugapparat versieht, wobei das Gas durch Wasser, Kali, Kalkwasser, u. dergl., geleitet werden kann. Auf diese Weise könnte der Versuch unter ungleichem Zufluss von Luft, je nachdem das Saugen regulirt wird, angestellt werden, und man könnte alle Producte verdichten. Erst, nachdem man die Producte unter ungleichem Zutritt von Sauerstoff verglichen hat, werden die vielen abweichenden Angaben erklärbar werden.

*Acetylsäure*, $^{4}_{6}\bar{\bar{A}}$, Essigsäure, entsteht, wenn die vorhergehenden Säuren in der Luft oder auf Kosten von Oxyden oxydirt werden. Sie ist uns bereits bekannt, ich werde daher hier nur noch einige Punkte in Betreff ihrer Zusammensetzung anführen. Bei dem essigsauren Aethyloxyd haben wir gesehen, dass das specif. Gewicht der Essigsäure in Gasform aus dem specif. Gewicht dieser Verbindung in Gasform abgeleitet werden kann. Wir haben da gesehen, dass 1 Volum Essigsäure in Gasform besteht aus:

| | |
|---|---|
| 1 Volum Acetylgas | = 1,8920 |
| 1 ½ Volumen Sauerstoffgas | = 1,6539 |
| | = 3,5459 |

Aber dies ist nur die Hälfte von der Menge von Essigsäure, die 1 Atom Basis sättigt, welche 1 Atom Sauerstoff enthält. Die Essigsäure besteht folglich in Gasform aus 2 Volumen Acetyl und 3 Volumen Sauerstoffgas, verdichtet zu 2 Volumen, und daraus folgt, gleich wie wir bei der unter-

acetyligen Säure sahen, dass 2 Atome Acetyl darin mit 3 Atomen Sauerstoff verbunden sind, und dass ihre rationelle Zusammensetzungsformel mit $2C^2H^3 + 3O = \bar{C}^2\bar{H}^3 + 3O$ ausgedrückt wird.

Betrachtet man sie als aus unteracetyliger Säure und Sauerstoff zusammengesetzt, so enthält sie

| | |
|---|---|
| 1 Vol. unteracetylige Säure | = 2,4433 |
| 1 Vol. Sauerstoffgas | = 1,1026 |
| Verdichtet zu 1 Volum | = 3,5459 |

Das Aethyl und Acetyl stellen zwei Verbindungsreihen dar, in denen ein zusammengesetztes Radical die unorganischen einfachen Körper vollkommen nachahmt. Es ist ziemlich deutlich, dass das, was wir hier auf der Spur verfolgen können, auch in anderen organischen Verbindungen stattfinden müsse, bei denen wir sie nicht so verfolgen können. Wir haben gesehen, wie man versucht hat, von einem gleichen Gesichtspunkte aus die Zusammensetzung der fetten Oele, so wie des Talgs und animalischen Fetts im Allgemeinen, (*Th.* VI. S. 524) zu betrachten. Indessen findet zwischen den organischen Oxyden, die wir hier kennen gelernt haben, und z. B. Zucker, Gummi, u. s. w., ein bestimmter Unterschied insofern statt, als in das Atom der ersteren 1 bis 3 (in der Schleimsäure bis 7) Atome Sauerstoff eingehen, und dass diese alle entsprechende Verbindungsgrade in den unorganischen Zusammensetzungen haben. Wenn dagegen der Zucker als das Oxyd eines organischen Radicals betrachtet werden soll, so würde dieses Oxyd 11 Atome Sauerstoff enthalten. Es ist also klar, dass die Zusammensetzung des Zuckers einer anderen Klasse von Verbindungen angehört, die mit den vorhergehenden nicht vereinigt werden können. Aber die Constitution des Zuckers und der damit analog zusammengesetzten Körper, wie gut wir auch ihr Atomgewicht und ihre elementare Zusammensetzung zu kennen glauben, ist uns doch noch unbekannt. Die unorganische Natur bietet uns allerdings in den zusammengesetzten Salzen entsprechende Verhältnisse dar, wo nämlich die Anzahl der Sauerstoffatome, auf jedes Atom des Salzes, selbst grösser ist, als in dem Zucker, dass aber der Zucker deswegen als aus mehreren mit einander verbundenen Oxyden, gleich die-

sen, zusammengesetzt betrachtet werden könne, ist keineswegs ausgemacht. Mehrere Chemiker haben versucht, den Rohrzucker als eine Zusammensetzung von 2 At. Aethyloxyd, 4 Atomen Kohlensäure und 1 Atom Wasser, und den Traubenzucker als dieselbe Verbindung ausserdem mit noch 3 At. Wasser darzustellen; seitdem wir aber nun gesehen haben, dass es wahrscheinlich ein solches zweifach-kohlensaures Aethyloxyd gibt, das mit anderen Basen Doppelsalze bildet, welches aber so wenig Bestand hat, dass es durch Wasser zersetzt wird, so können wir nicht annehmen, dass der Zucker diesen Körper enthalte, sondern dass er damit nur isomerisch sei, und damit sind wir wieder in das Unbekannte zurück versetzt. Künftige Untersuchungen werden vielleicht mehr Licht über diesen, für die Lehre von der Zusammensetzung der organischen Körper so wichtigen Gegenstand verbreiten.

*Aldehydharz.* Wenn man wässrigen Aldehyd, oder irgend eine Flüssigkeit, worin dieser Körper enthalten ist, mit Kalihydrat erwärmt, so entsteht sogleich dunkelbraune Färbung, und es schlägt sich von selbst oder durch Zusatz von Wasser oder verdünnten Säuren eine dunkelbraune, harzähnliche Materie nieder, welcher wir, als einem sehr characteristischen Zersetzungsproduct des Aldehyds, den weniger passenden als bezeichnenden Namen Aldehydharz gegeben haben. Man bemerkt bei der Zersetzung des Aldehyds durch Alkali einen geistigen, und gleichzeitig einen widrigen seifenartigen Geruch. Diese harzähnliche Materie entsteht ferner bei Einwirkung von Kali auf Alkohol und Acetal bei Zutritt der Luft.

Es ist schwer, sich diese Materie rein zu verschaffen, denn sie scheint sich an der Luft fortwährend zu verändern; stets bemerkt man einen eigenthümlichen geistigen Geruch, und es ist zuweilen der Fall, dass sie sich beim Trocknen von selbst entzündet und wie Feuerschwamm verbrennt. Diese fortgehende Veränderung ist die Ursache, dass man über ihre Zusammensetzung und über die Art ihrer Bildung aus dem Aldehyd nur wenig weiss. Das Kali, was seine Entstehung bewirkt hatte, enthält eine sehr geringe Menge einer organischen Säure, deren Salze mit alkalischer Basis an der Luft beim Abdampfen braun werden und Silbersalze

ohne Aufbrausen reduciren, die also wahrscheinlich acetylige Säure ist.

Erhitzt man Aldehyd mit einer weingeistigen Auflösung von Kalihydrat, schlägt das gebildete Harz mit Wasser nieder und wäscht es mit Wasser aus, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe; wird es aus seinen Auflösungen in Kali mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen, so ist es im Wasser ganz unlöslich; aber, auf diesem Wege dargestellt, verliert es zum Theil seine Auflöslichkeit in Alkohol und Aether. Das mit Wasser aus der alkalischen Auflösung gefällte Harz gab durch die Analyse 65,678 Kohlenstoff, 7,083 Wasserstoff und 27,2387 Sauerstoff. Das mit verdünnter Schwefelsäure gefällte Harz, durch Auflösen im Weingeist und Verdampfen der Auflösung im Wasserbade bis zum Trocknen gereinigt, lieferte 73,345 Kohlenstoff, 7,7590 Wasserstoff und 18,896 Sauerstoff.

Wenn man Salpeteräther in der Lampe ohne Flamme verbrennt, so setzt sich am Platindraht und in der Vorrichtung, die man zur Verdichtung der Producte angebracht hat, eine hellgelbe harzähnliche Substanz ab, welche mit Zischen und Funkenwerfen unter Rücklassung von Kohle verbrennt, im Wasser und Alkohol leicht, und nur wenig in Aether löslich ist. Die Auflösung im Wasser schmeckt bitter, zusammenziehend widrig, riecht nach Ammoniak und röthet Curcumapapier; mit Silber-, Quecksilber- und Platinsalzen vermischt und erwärmt, schlägt sie die Metalle regulinisch nieder. Dieser Körper kann vielleicht eine Verbindung von unteracetyligsaurem oder acetyligsaurem Ammoniak mit dem jetzt erwähnten Harz sein, und die Ursache seiner reducirenden Kraft liegt dann in der Säure des Ammoniaksalzes.

### Zersetzung des Alkohols und Aethers durch Salzbilder, und Producte davon.

Wenn man verdünnten Alkohol, z. B. 66procentigen, mit Chlorgas sättigt und die Flüssigkeit hierauf mit der 5- bis 6fachen Menge Wassers vermischt und destillirt, so bekommt man als Destillationsproduct ein Gemisch von Alkohol, Aldehyd, Aethylchlorür und Salzsäure. Die erste Einwirkung des Chlors besteht darin, dass es mit 4 Atomen Wasserstoff aus 2 Atomen Alkohol Salzsäure bildet, wobei Aldehyd üb-

rig bleibt; aber diese Salzsäure wirkt wieder auf den Alkohol und bringt Aethylchlorür hervor. Der Aldehyd macht den grössten Theil davon aus und kann durch wiederholte Umdestillirungen über Chlorcalcium so gereinigt werden, dass man ihn durch Verwandlung in Ammoniaksalz zur Gewinnung von reinem Aldehyd anwenden kann.

Andere Verhältnisse treten ein, wenn concentrirterer Alkohol mit Chlor im Ueberschuss oder, was dasselbe ist, mit Salzsäure und Mangansuperoxyd behandelt wird. Dann entsteht eine ätherartige Flüssigkeit, die von älteren Chemikern schwerer Salzäther genannt wurde, die aber ein Gemisch von mehreren ätherartigen Flüssigkeiten ist, und hauptsächlich essigsaures Aethyloxyd, mit etwas Aethylchlorür und Chloral, dessen Beschreibung gleich folgen soll, enthält.

Wiewohl dieser schwere Salzaether also nichts Anderes ist, als ein blosses Gemenge von mehreren flüssigen Körpern, so werde ich doch seine Bereitung und was darüber angegeben ist, aus dem Grunde anführen, weil er als eine eigenthümliche Aetherart betrachtet und in chemischen Lehrbüchern beschrieben worden ist.

*Schwerer Salzaether.* Nach älteren Vorschriften wurde er erhalten, wenn man 10 Th. Alkohol, 10 Th. Schwefelsäure, 13 Th. Kochsalz und 6 Th. sehr fein geriebenes Mangansuperoxyd zusammen destillirte. Die Destillations-Producte wurden mit Wasser vermischt, welches den Aether fällte, der dann zuerst mit alkalischem und hierauf mit reinem Wasser gewaschen wurde. Liebig gibt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Man sättigt Alkohol von 0,833 mit Chlor bei + 15°, vermischt die Flüssigkeit dann mit einem gleichen Volum Wasser und setzt Mangansuperoxyd zu, um mit der Salzsäure in der Flüssigkeit Chlor hervorzubringen, welches auf den noch nicht zerstörten Alkohol wirkt. Die Destillation geschieht bei sehr gelinder Wärme und man setzt, wenn ein Theil übergegangen ist, kaltes Wasser zu, weil das Mangansuperoxyd die Masse sonst leicht mit Explosion entzünden kann. Das zuerst Uebergehende enthält so viel essigsaures Aethyloxyd, dass dieses daraus mit Chlorcalcium abgeschieden werden kann. Darauf folgt der schwere Salzaether, und am Ende setzen sich in dem Halse der Retorte Krystalle von Kohlensesquichlorür, $C\,Cl^3$, ab, die einen sol-

chen progressiven Verlust von Wasserstoff in den neugebildeten Verbindungen andeuten, dass kein Wasserstoff mehr übrig ist. Der schwere Salzaether wird, wie vorhin angegeben, gewaschen. Es ist klar, dass es schwierig ist, diesen Körper zweimal vollkommen gleich hervorzubringen, daher variiren die Angaben über sein specif. Gewicht, seinen Siedepunkt, u. s. w. Der nach Liebig's Methode bereitete bildet eine farbenlose, ölartige, ätherartig riechende Flüssigkeit, von einem scharfen, aromatischen Geschmack. Sein specif. Gewicht = 1,227 bei + 18°, sein Siedepunkt erst bei + 112°, erhöht sich aber beständig. Ueber trocknes Kalihydrat destillirt, wobei er sich erhitzt und ohne äussere Erwärmung übergeht, liefert er eine ätherartige Flüssigkeit von 1,074 specif. Gewicht bei + 18° und + 104° Siedepunkt. Diese ist nicht weiter untersucht worden, aber ihre Natur lässt sich zum Theil aus dem Folgenden einsehen, wiewohl ihr hoher Siedepunkt sich nicht daraus erklären lässt.

Wird wasserfreier Alkohol einem Strom von Chlorgas ausgesetzt, so lange sich noch Salzsäuregas bildet, wozu gegen das Ende der Operation eine steigende Erhitzung nöthig ist, so bildet sich, neben einigen anderen Producten, hauptsächlich eine ölartige, flüchtige Flüssigkeit, die von Liebig entdeckt und von ihm Chloral, von Chlor und Alkohol, genannt worden ist. Diese Flüssigkeit ist eine Verbindung von Chlorkohlenoxyd mit dem Chlorid des Radicals der Ameisensäure, wie wir weiter unten sehen werden. Ihr wissenschaftlicher Name wäre also, wenn das Radical der Ameisensäure, in Uebereinstimmung mit dem der Essigsäure, den Namen Formyl bekommt, Formylchlorid-Kohlenoxydchlorid; aber der empyrische Name Chloral ist viel bequemer anwendbar, daher wir uns desselbem vorzugsweise bedienen wollen.

*Chloral*, $\dot{\dot{\text{F}}}$ Ɛl + 2Ċ Ɛl. Um dasselbe zu bereiten verfährt man auf folgende Weise: Man entwickelt Chlorgas aus einem sehr geräumigen Apparat, weil die Gasentwickelung lange fortgesetzt werden, also nach und nach viel Salzsäure zugesetzt werden muss. Das Gas wird, zur Entfernung von Wasser und Salzsäure, zuerst in einem passenden, in einem langen Rohre befindlichen Zwischengefäss abgekühlt, hierauf aus diesem über geschmolzenes Chlorcalcium

und dann in wasserfreien Alkohol geleitet, der sich in einem kleinen Kolben oder einer Retorte befindet, worin er erhitzt werden kann. Das hier sich bildende Salzsäuregas wird entweder in einen gut ziehenden Schornstein oder in die freie Luft geleitet, denn seine Menge wird so gross, dass die Operation ohne diese Vorsichtsmasregel nicht durchzuführen wäre. Das Chlorgas wird von dem Alkohol leicht eingesogen, man lässt es so rasch einströmen, als möglich. Wenn der Alkohol anfängt gelb zu werden, wird er gelinde erhitzt, wobei die Farbe verschwindet und Salzsäuregas in Menge weggeht. Man fährt fort, das Chlorgas in einem raschen Strom einzuleiten und vermehrt allmälig langsam die Temperatur, um die Absorption zu unterstützen. Wenn das Chlorgas unabsorbirt durchgeht, ungeachtet die Flüssigkeit beinahe siedet, ist die Operation beendigt. Um auf diese Weise 200 Grammen Alkohol zu zersetzen, bedarf es eines 12 Stunden lang anhaltenden, raschen Stroms von Chlorgas. Die Flüssigkeit, welche nun vom Alkohol übrig ist, wird mit ihrem 2- bis 3fachen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt und bei einer mäsigen Wärme destillirt. Sobald das Gemisch eine gewisse Temperatur erreicht hat, scheidet sich das Chloral in Gestalt einer farblosen, ölähnlichen Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Man unterbricht die Destillation, bevor alles vollständig übergegangen ist. Die Schwefelsäure hält Alkohol und vielleicht auch vorhandenes Wasser zurück. Hierauf wird das Destillat in einem passenden Gefässe mit eingesenktem Thermometer bis zum Kochen erhitzt, und, wenn der Kochpunkt auf + 94° oder 95° gestiegen ist, vom Feuer entfernt. Hierdurch wird etwa darin vorhandener Aether ausgetrieben. Darauf wird es mit einer völlig concentrirten Schwefelsäure, die kein überschüssiges Wasser enthalten darf, vermischt und davon wieder abdestillirt, wodurch der noch darin zurückgebliebene Alkohol in Aether verwandelt wird; man erhitzt abermals bis zu + 94° und rectificirt über äusserst fein zertheilte, wasserfreie Kalkerde, wozu man am besten durch Glühen vom Wasser befreites Hydrat anwendet. Dadurch wird die letzte Spur von Salzsäure weggenommen. Inzwischen muss aller Ueberschuss von Kalkerde vermieden werden, weil es sonst leicht geschieht, dass, wenn bis nahe zur Trockne destillirt ist, die Kalkerde, das

Chloralgas mit Feuererscheinung zerstört, wobei sich ein ganz anders beschaffenes flüchtiges Poduct dem bereits Ueberdestillirten beimischt.

Das Chloral hat folgende Eigenschaften: Es bildet ein ölartiges, leichtflüssiges Liquidum, von eigenthümlichem durchdringenden Geruch, reizt die Augen zu Thränen, ist aber beinahe geschmacklos, fast wie Fett. Auf Papier macht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Sein spec. Gewicht ist = 1,502 bei + 18°. Sein spec. Gewicht in Gasform = 5,13. Dumas's Versuche variirten zwischen dieser Zahl und 4,986. Es kocht bei + 94° und destillirt unverändert über, löst sich in Wasser leicht und in Menge auf, besonders, wenn das Wasser warm ist. Die Lösung riecht nach Chloral, besitzt keinen Geschmack, reagirt nicht sauer, und wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Das Chloral löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod auf. Die Jodlösung ist schön purpurroth. Die Veränderungen, welche es durch Alkali und Wasser erleidet, werden weiter unten betrachtet.

Es wurde zuerst von Liebig analysirt, welcher darin keinen Wasserstoff fand, und hierauf von Dumas, dessen Analyse durch spätere Versuche von Liebig bestätigt worden ist. Dumas fand:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 16,61 | 4 | 16,561 |
| Wasserstoff | 0,79 | 2 | 0,676 |
| Sauerstoff | 11,00 | 2 | 10,833 |
| Chlor | 71,63 | 6 | 31,930 |

Sein Atomgewicht ist 1846,180. Man hatte geglaubt, diese Bestandtheile wären nicht auf eine wahrscheinliche Art zusammenzupaaren. Dies kann jedoch auf die Weise, wie ich schon oben angab, geschehen.

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Formylchlorid | = | 2C + 2H + 2Cl |
| 2 Atome Chlorkohlenoxyd | = | 2C + 4Cl + 2O |
| 1 Atom Chloral | = | 4C + 2H + 6Cl + 2O |

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Volumen Chlorkohlenoxydgas | = | 3,43800 |
| 1 Volum Formylchloridgas *) | = | 1,67605 |
| Verdichtet zu 1 Vol. Chloral | = | 5,11405 |

*) Die Richtigkeit dieses Gewichts wird durch folgende Berechnung bestätigt:

was mit dem Resultat von Dumas's Wägung sehr wohl übereinstimmt. Es besteht dann aus 32,773 Procent Formylchlorid und 67,227 Procent Chlorkohlenoxyd $= {}^2F\,Cl + \ddot{C}\,Cl^2$. Wird das Formylchlorid gegen kohlensaures Aethyloxyd vertauscht, so bekommt man Dumas's Ether chloroxicarbonique (S. 232).

Da wir sehen, dass das Chlorkohlenoxyd mit anderen Körpern bestimmte Verbindungen eingeht, so dürfte es an dieser Stelle nicht ungeeignet sein, seine wahre Zusammensetzung in nährere Betrachtung zu ziehen. Wir haben bisher überall in diesem Werke diesen Körper als eine Verbindung von Chlor und Kohlenoxyd betrachtet. Er ist offenbar von ähnlicher Zusammensetzung mit einem Körper, der im Bd. VI. pag. 199 unter dem Namen Chlorbenzoyl beschrieben worden ist, und der ebenfalls aus Chlor und einem Oxyd, welches 2 Atome Sauerstoff enthält, zusammengesetzt ist. Auf den Grund der Existenz dieser Verbindung hat man dieselbe als einen Beweis für die Vorstellung genommen, dass in der organischen Natur der Sauerstoff einen Bestandtheil von solchen zusammengesetzten Körpern ausmachen könne, welche die Rolle von Radicalen spielen. Von diesem Gesichtspunkt aus versuchte ich, das Chlorkohlenoxyd mit dem Chlorbenzoyl zu vergleichen und hielt es für möglich, dass der Körper $\ddot{C}$ für etwas Anderes zuhalten sei, als für 2 Atome Kohlenoxyd. Nennt man ihn z. B. *Oxalyl* und vergleicht seine Sauerstoff-, Chlor- und Amid-Verbindung mit den entsprechenden Verbindungen des Benzoyls, so findet man dieselben vollkommen analog. Allein wie gut auch diese Ansichten übereinstimmen, so gibt es noch eine andere Auslegung derselben, die viel grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat, und nicht das Vorhandensein von Sauerstoff in Radicalen vorauszusetzen braucht, für welche Annahme man auch in der organischen Zusammensetzung keinen wahrscheinlicheren Grund hat als in der unorganischen, wo man z. B. das Mangansuperoxyd,

---

| | | |
|---|---|---|
| 1 Volum Formylgas | = | 0,9116 |
| 1 Volum Chlorgas | = | 2,4405 |
| 2 Volumen Formylchlorid | = | 3,3521 |

welches für 1 Volum $= \frac{3,3521}{2} = 1,67605$ macht.



**gansuperoxyd, $\ddot{Mn}$, als das Radical der Mangansäure, $\dddot{Mn}$, betrachten** könnte, gerade so wie $\ddot{B}z$ (Benzoyl) das Radi- von $\ddot{B}z$ (Benzoësäure) ist. Es ist nämlich eine nun vollkommen anerkannte Sache, dass Chloride und Oxyde unter sich Verbindungen eingehen können. Die der elektropositiven Radicale waren längst ausser allen Zweifel gesetzt, wir haben sie basische Chloride genannt und ich habe im IV. Th. eine grosse Anzahl von Verbindungen vom Chlorür und Oxydul, und vom Chlorid und Oxyd desselben Metalls beschrieben. Aber die entsprechenden Verbindungen elektronegativer Radicale sind erst später bekannt geworden, und es sind eigentlich diese, welche den richtigen Ausgangspunct für die Vergleichung mit den beiden hier in Rede stehenden Körpern geben. Wäre z. B. das chromsaure Chromsuperchlorid bekannt gewesen, als das Chlorbenzoyl entdeckt wurde, so wäre gewiss niemals die Existenz von Radicalen, die Sauerstoff enthalten, in Frage gekommen. Vergleichen wir jene Verbindung mit dem Chlorbenzoyl und dem Chlorkohlenoxyd, so zeigt sich die Analogie in der Zusammensetzung sogleich, denn gleich wie wir schreiben $\dot{C}\,Cl^2$, $\ddot{B}z\,Cl$, so können wir auch schreiben $\ddot{C}r\,Cl$. Allein diese empirischen Formeln sind nicht die richtigen. Wir wissen dass die Formel der Chromverbindung $Cr\,Cl^3 + 2\dddot{C}r$ ist, und die Richtigkeit derselben ist dadurch offenbar, dass das erste Glied darin, $Cr\,Cl^3$, von den Chlorverbindungen anderer Radicale ersetzt werden kann. Die richtige Formel des Chlorbenzoyls wird dann $Bz\,Cl^3 + 2\dddot{B}z$, und die des Chlorkohlenoxyds $C\,Cl^2 + \ddot{C}$, und dieses letztere muss von nun an *kohlensaures Kohlensuperchlorid* genannt werden.

Daraus geht aber wiederum hervor, dass die wahre Zusammensetzungsformel des Chlorals $= {}^{2}_{2}F\,Cl + (C\,Cl^2 + \ddot{C})$ wird, d. h. dass es aus 1 Atom Formylchlorid und 1 Atom kohlensaurem Kohlensuperchlorid besteht. Weiter unten werden wir Gelegenheit haben, noch mehrere Verbindungen kennen zu lernen, in denen das Oxyd eines organischen Radicals mit dem Chlorid desselben Radicals verbunden ist. — Aber wir kommen wieder auf das Chloral zurück.

*Chloral und Wasser.* Wird Chloral mit sehr wenig

Wasser vermischt, so erstarrt es nach einer Weile zu einem Gewebe von Krystallen, die aus 1 Atom Chloral mit 2 At. Wasser bestehen. Wird mehr Wasser zugesetzt, so lösen sich die Krystalle darin auf. Beim Verdunsten dieser Lösung im luftleeren Raum schiesst die neue Verbindung wieder in grossen regelmässigen Krystallen an. Sie kann destillirt werden, ohne das Wasser abzugeben, selbst concentrirte Schwefelsäure entzieht ihr dieses Wasser nicht. Dumas fand, dass diese Verbindung in Gasform = 2,76 wiegt. Wenn sie besteht aus:

| | |
|---|---|
| 1 Volum Chloralgas | = 5,1140 |
| 1 Volum Wassergas | = 0,6202 |
| Vereinigt zu 2 Vol. wasserhaltigem Chloralgas | = 5,7342 |

so wiegt ein Volum $= \frac{5,7342}{2} = 2,8671$. Sie enthält 10,817 Procent Wasser und 89,186 Procent Chloral. In trocknem Zustande erhält sie sich unverändert, unter ihrer Lösung in Wasser verwandelt sie sich aber, nach Liebig, allmälig in einen in Wasser unlöslichen, pulverförmigen Körper. Diese Veränderung erleidet sie in concentrirter Schwefelsäure sogleich, und sie erfolgt mit wasserfreiem Chloral, wenn dieses mit einer etwas wasserhaltigen Säure behandelt wird, daher diese bei ihrer Anwendung zur Reinigung des Chlorals von allem überschüssigen Wasser wohl befreit sein muss. Je länger das Chloralhydrat aufbewahrt worden ist, desto schneller geschieht die Veränderung in der Schwefelsäure. Man wäscht das Pulver gut mit Wasser aus und trocknet es. Es ist nicht krystallinisch und besitzt einen schwachen Aethergeruch. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Das Wasser nimmt davon etwas beim Kochen auf, aber in Folge einer Zersetzung, wobei das Wasser sauer wird. Dieser Körper ist flüchtig und destillirt zwischen + 150° und + 250° über, ohne vorher zu schmelzen. Das Destillat ist flüssig, erstarrt aber nach Liebig einige Zeit nachher zu derselben Substanz, nach Dumas aber zu wasserhaltigem Chloral. Er kann von Schwefelsäure abdestillirt werden und das Destillat ist dann ganz derselbe Körper, als wenn er für sich destillirt wird. Liebig hält diesen Körper für eben so zusammengesetst, wie das wasserhaltige Chloral. Dumas hat ihn analysirt und folgende Zusammensetzung gefunden.

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 17,75 | 12 | 17,62 |
| Wasserstoff | 1,10 | 8 | 0,96 |
| Sauerstoff | 13,41 | 7 | 13,44 |
| Chlor | 67,74 | 16 | 67,98 |

Dumas erklärt diese Zusammensetzung so, dass 3 At. Chloral 2 Atome Chlor verloren haben, die durch 1 Atom Wasser ersetzt worden sind. Was aus dem Chlor geworden ist, zeigen die Versuche nicht. Dumas gibt an, dass er durch Kali auf dieselbe Weise zersetzt werde und dieselben Producte liefere, wie das Chloral, was jedoch mit dieser Veränderung in der Zusammensetzung nicht möglich ist.

*Chloral mit Kalihydrat.* Löst man Chloral in Wasser, vermischt die Lösung mit dem Hydrat von Kali, oder Natron, Kalkerde, Baryterde, u. s. w., und unterwirft das Gemenge der Destillation, so geht mit dem Wasser ein ölartiges Liquidum über, und das Alkali in der Retorte ist mit Ameisensäure verbunden. Dabei wird nichts anderes, als Ameisensäure und dieses ölartige Liquidum gebildet. Der Verlauf von dieser Veränderung ist sehr einfach. Der Körper Ĉ verbindet sich mit dem Kalihydrat, und das Formyl behält den ganzen Chlorgehalt. Verbindet sich $C^2 O^2$ mit $H^2 O$, welches Wasser im Hydrat war, so entsteht $C^2 H^2 O^3$, welches Ameisensäure ist, die sich mit der Base verbindet. Das Formylchlorid = $C^2 H^2 + €l$, verbindet sich noch mit 2 Doppelatomen Chlor, und daraus entsteht $C^2 H^2 + 3€l = \overset{2}{F}\,€l^3$, welches wir Formylsuperchlorid nennen können, und welches, wenn darin das Chlor gegen eine gleiche Anzahl von Sauerstoff-Aequivalenten vertauscht wird, Ameisensäure wäre.

Wird Chlorkohlenoxyd allein mit Kalihydrat behandelt, so entsteht aus dem Körper Ĉ keine Ameisensäure, aus dem Grunde, weil das Chlor, welches keinen Körper trifft, womit es sich direct verbinden könnte, das Kali zersetzt, dessen Sauerstoff mit dem Kohlenoxyd genau Kohlensäure bildet. Ohne Zweifel gibt es aber mehrere Verbindungen von Chlorkohlenoxyd mit anderen niederen Verbindungsgraden des Chlors mit Radicalen, die Superchloride hervorbringen können, woraus dann immer die Bildung der Ameisensäure aus dem Körper Ĉ erfolgen müsste.

*Formylsuperchlorid*, $\ddot{F}\,Cl^3$; es wurde von Liebig entdeckt, der es anfänglich für eine Verbindung von 2 At. Kohlenstoff mit 5 Atomen Chlor hielt; seine wahre Zusammensetzung wurde von Dumas nachgewiesen, der es *Chloroform* nannte, unter welcher Benennung es nachher von den Chemikern abgehandelt worden ist. Ich glaubte diesen empyrischen Namen gegen den rationellen vertauschen zu müssen *).

Nach Soubeiran kann es auch erhalten werden, wenn 1 Liter unterchlorigsaurer Kalkerde mit 3 Liter Wasser ausgelaugt wird, und man diese Lösung hierauf mit 2 bis 3 Unzen Alkohol vermischt und in einem geräumigen Gefäss destillirt; denn die Masse schäumt stark auf. Das Formylsuperchlorid folgt dann dem Wasser in Gestalt eines flüchtigen Oels.

Eine dritte Bereitungsweise besteht darin, dass man schweren Salzäther in Alkohol auflöst, der Lösung Kalihydrat zusetzt, und sie nach einigen Stunden mit Wasser fällt. Das Formylsuperchlorid fällt dann nieder, ist aber mit essigsaurem Aethyloxyd vermischt, welches man dadurch zerstören kann, dass man es mit dem 7 bis 8fachen Volum concentrirter Schwefelsäure mischt und davon abdestillirt.

Es bildet eine farbenlose, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem, ätherartigen Geschmack und Geruch. Sein specif. Gewicht ist = 1,480 bei + 18°. Sein Kochpunkt = + 60°,8, aber unter Wasser kocht es bei + 57°,3. Sein specif. Gewicht in Gasform ist nach Dumas = 4,199. Es lässt sich nicht entzünden. Löst man es in Alkohol auf und mischt Kalihydrat hinzu, so wird es zersetzt, wobei es ameisensaures Kali und Chlorkalium liefert. Nach Dumas's Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 10,29 | 2 | 10,243 |
| Wasserstoff | 0,97 | 2 | 0,830 |
| Chlor | 88,74 | 6 | 88,927 |

*) Mitscherlich nennt es Chloraetherid. Wenn die Chemiker in diesem Theil der organischen Chemie, welcher den Uebergang von der organischen zu der unorganischen ausmacht, anfangen, ihre Benennungen ohne Rücksicht auf eine das Ganze durchgreifende theoretische Ansicht zu machen, so bekommen wir bald eine Synonimie, die eben so beschwerlich ist, wie die in der Zoologie und Botanik.

In Gasform besteht es aus:

| | |
|---|---|
| 1 Volum Formyl | = 0,9116 |
| 3 Volumen Chlor | = 7,3215 |
| Verdichtet zu 2 Volumen Formylsuperchlorid | = 8,2331 |

woraus also folgt, dass 1 Volum $\frac{8,2331}{2}$ = 4,1165 wiegt, was nahe mit dem Versuche übereinstimmt. Sein Atomgewicht ist = 1493,309, und es besteht in 100 Theilen aus 11,073 Formyl und 88,927 Chlor.

Wir glauben nun drei Verbindungsgrade des Chlors mit Formyl zu kennen. Das Chloral enthält den ersten, verbunden mit Chlorkohlenoxyd. Der zweite, das Formylsuperchlorür, entsteht, wenn das Elaylchlorid mit Chlorgas zersetzt wird (S. 305), und der dritte, das Formylsuperchlorid, ist der so eben beschriebene.

Der Verlauf der Einwirkung des Chlors auf Alkohol zur Hervorbringung dieser Körper ist ganz einfach. Von

| | |
|---|---|
| 8 At. Chlor und 4 At. Alkohol | = $8C + 24H + 4O + 8Cl$ |
| entstehen 1 At. essigsaures Aethyloxyd | = $8C + 16H + 4O$ |
| 8 At. Chlorwasserstoffsäure | = $8H + 8Cl$ |
| | = $8C + 24H + 4O + 8Cl$ |

Aus dem so gebildeten essigsauren Aethyloxyd werden mit 24 neuen Atomen Chlor 2 Atome Chloral und 24 Atome Chlorwasserstoffsäure gebildet, denn:

| | |
|---|---|
| 2 At. Chloral | = $8C + 4H + 4O + 12Cl$ |
| 24 At. Chlorwasserstoffsäure | = $12H + 12Cl$ |
| | = $8C + 16H + 4O + 24Cl$ |

Nachdem sich durch die erste Einwirkung des Chlors auf den Alkohol eine Portion essigsaures Aethyloxyd gebildet hat, wird dieses gleichzeitig mit dem noch nicht veränderten Theil von Alkohol zersetzt, und die Flüssigkeit enthält also zu gleicher Zeit essigsaures Aethyloxyd und Chloral. Da sie aber auch Salzsäure zurückhält, so übt diese auf einen andern Theil des Alkohols einen katalytischen Einfluss aus und es entsteht Aethylchlorür, von dem viel mit dem Salzsäuregas, welches die Flüssigkeit nicht zurückhalten kann, weggeht, aber viel bleibt in der spirituösen Flüs-

sigkeit aufgelöst. Wird diese mit Wasser verdünnt, bevor die Reaction des Chlors beendigt ist, so fällt ein Gemisch von diesen drei ätherartigen Flüssigkeiten in Gestalt von schwerem Salzäther nieder. Nach ungleich lange fortgeschrittener Zersetzung und nach ungleicher, zur Fällung angewandter Menge Wassers, welches um so mehr Chloral auszieht, je mehr davon hinzukommt, muss der schwere Salzäther stets im specif. Gewicht, Kochpunkt und in seinen übrigen Eigenschaften ungleich ausfallen, wie wir oben sahen, dass es wirklich der Fall ist. Aber ich mache hierbei wieder darauf aufmerksam, dass in dem schweren Salzäther noch Etwas enthalten ist, was seinen Kochpunkt höher macht, als diese als seine Bestandtheile angeführten Körper. Das Endresultat von der Zersetzung des Alkohols durch Chlor ist, dass aus 2 Atomen Alkohol und 16 Atomen Chlor = $C^4 H^{12} O^2 + 16Cl$, 1 Atom Chloral und 10 Atome Chlorwasserstoffsäure = $(4C + 2H + 2O + 6Cl) + 10HCl$, entstehen.

*Bromal.* Das Brom bringt mit dem Alkohol ganz dieselben Veränderungen hervor, wie das Chlor. Es bildet schweren Bromaether, Bromal, u. s. w., nach ungleich weit fortgeschrittener Zersetzung. Das Bromal, das letzte Zersetzungsproduct, wurde zuerst von Löwig dargestellt und analysirt. Zur Bereitung des Bromals schreibt Löwig vor, in eine tubulirte Retorte mit tubulirter Vorlage und Ableitungsrohr für Gas, welches in Wasser geleitet werden kann, 1 Theil wasserfreien Alkohol zu giessen, und dann durch den Tubulus der Retorte mittelst eines Korks eine Trichterröhre so einzusetzen, dass diese bis in den Alkohol reicht. Sowohl die Retorte, wie die Vorlage wird mit einer Kältemischung umgeben, und das Brom durch die Trichterröhre in kleinen Portionen zugesetzt. Es wirkt auf die Masse unter Wärmeentwickelung ein, und man muss jedesmal warten, bis die Masse wieder kalt geworden, bevor man neues Brom hinzusetzt. Die Wärmeentwickelung wird allmälig geringer und am Ende kann man von der Retorte die Kältemischung wegnehmen. Wenn 13,8 Theile Brom angewandt und von der Flüssigkeit in der Retorte aufgelöst sind, kann die Flüssigkeit erwärmt werden, um daraus das Aethylbromür und die Bromwasserstoffsäure, die davon zurückgehalten werden, auszutreiben. Das Aethylbromür bleibt neben ein wenig es-



sigsaurem Aethyloxyd in der abgekühlten Vorlage, und die Bromwasserstoffsäure wird von dem Wasser aufgenommen, in welches das Gasleitungsrohr taucht. Nach beendigter Einwirkung lässt man einen Strom von trockner Luft durch den Apparat gehen, um daraus die Bromwasserstoffsäure wegzuführen und von dem Wasser aufnehmen zu lassen. Die Flüssigkeit in der Retorte wird mit ihrem dreifachen Volum sehr concentrirter Schwefelsäure vermischt und davon das Bromal abdestillirt, welches auf die bei dem Chloral beschriebene Weise behandelt wird.

Das Bromal ist eine ölartige, farbenlose Flüssigkeit von eigenthümlichem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, und anhaltendem, scharfen und brennenden Geschmack. Sein specif. Gewicht ist = 3,34, sein Kochpunkt höher als + 100°. Auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck; es ist vollkommen neutral, und in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Es löst Phosphor und Schwefel. Durch Chlor und rauchende Salpetersäure wird es zersetzt. Mit Kalihydrat bildet es ameisensaures Kali und Formylsuperbromid. Löwig fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 8,64 | 4 | 8,50 |
| Wasserstoff | 0,38 | 2 | 0,36 |
| Sauerstoff | 0,33 | 2 | 5,31 |
| Brom | 84,65 | 6 | 85,83 |

Atomgewicht = 3453,149 = $\overset{2}{F}$ Br + 2$\dot{C}$ Cl. Wird es in Wasser aufgelöst und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so schiesst es daraus in grossen, regelmäsigen, farblosen Krystallen an, die in der Form dem schwefelsauren Kupferoxyd ähnlich sind; diese Krystalle sind so leicht schmelzbar, dass sie durch die Wärme der Hand flüssig werden. Durch Umdestillirung mit der 7 bis 8fachen Menge Schwefelsäure bekommt man wieder wasserfreies Bromal, ohne dass etwas mit dem metamerischen Chloral Analoges daraus entsteht. Löwig gibt an, dass er in diesem krystallisirten Hydrat 4 Atome Wasser gefunden habe.

***Formylsuperbromid***, $\overset{2}{F}Br^3$, Bromoforme, ist von Löwig entdeckt und seiner Zusammensetzung nach von Dumas bestimmt worden. Es wird auf ganz gleiche Weise, wie das Formylsuperchlorid, erhalten. Es bildet eine farben-

lose Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem, angenehmen Geruch und süsslichem Geschmack. Specif. Gewicht = 2,10. Wasser löst es wenig auf, nimmt aber Geruch und Geschmack davon an. Von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen wird es dagegen leicht aufgelöst. Es lässt sich nicht entzünden, und wird nur unbedeutend zersetzt, wenn es in Dampfform durch ein glühendes Rohr von Glas oder Porcellan geleitet wird. Kalium wirkt nicht auf das flüssige Superbromid, brennt aber in seinem Gas. In dem Gas erhitzte Metalloxyde bilden Kohlenoxydgas, Wasser und Brommetall. Löst man es in Alkohol und setzt der Lösung Kalihydrat zu, so bildet sich Bromkalium und ameisensaures Kali. Nach Dumas besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 5,37 | 2 | 4,93 |
| Wasserstoff | 0,48 | 2 | 0,40 |
| Brom | 94,15 | 6 | 94,67 |

Sein Atomgewicht ist 3100,273. Es enthält 5,33 Procent Formyl und 94,67 Procent Brom.

*Jodal.* Jod wirkt für sich allein nicht auf den Alkohol auf analoge Weise, wie Chlor und Brom; wird diese Wirkung aber von Salpetersäure unterstützt, so kann man gleichartige Producte erhalten. Diese gemeinschaftliche Wirkung von Jod und Salpetersäure auf Alkohol wurde zuerst von Johnston untersucht, der dabei ein wahrscheinlich sehr gemischtes Product erhielt, welches entweder analog mit dem schweren Salzäther war, oder ein Gemisch von Jodal mit Kohlenstoffjodid, $CJ^3$, enthielt. Nach seiner Vorschrift erhitzt man in einem etwas weiten Glaskolben starke Salpetersäure, mischt allmälig eine gesättigte Lösung von Jod in Alkohol hinzu, wobei starkes Aufbrausen entsteht, und darauf unter fortgesetztem Erhitzen, so lange in kleinen Antheilen Jodpulver, als noch eine gegenseitige Einwirkung stattfindet und die Flüssigkeit nicht von Jod gefärbt wird. Beim Erkalten setzt sich ein gelbliches Oel ab, welches einen eigenthümlichen durchdringenden Geruch und einen scharfen, brennenden Geschmack hat, den man noch lange auf der Zunge behält. Dies soll nun der neue Aether sein, der aber ein Gemenge von vielerlei Verbindungen sein kann. Er zersetzt sich leicht, wenn er nicht unter der sauren Flüssigkeit, worin

er sich gebildet, aufbewahrt bleibt. Er hat 1,34 specif. Gewicht. Schon durch das blosse Sonnenlicht wird er zersetzt, indem er sich braun färbt und Jod sich in Krystallen ausscheidet. Für sich in einem Destillirgefäss erhitzt, zersetzt er sich, es geht bei + 70° ein ätherartiges Liquidum über, und es bleibt eine dicke braune Masse zurück, die erst bei + 144° als ein rothbrauner Rauch übergeht und Kohle zurücklässt. Was sich condensirt, ist hauptsächlich Jod. Er ist auflöslich in Alkohol und wird daraus durch Wasser gefällt, aber zersetzt. Auch in Aether ist er löslich. Von kaustischen Alkalien wird er zersetzt unter Bildung eines farblosen, ölartigen Liquidums, welches in Wasser braun wird.

Aimé hat später versucht, diese Einwirkung ohne den Einfluss der Wärme anzuwenden, auf folgende Weise: Man mischt in einer Flasche 4 Theile wasserfreien Alkohol mit 1 Theil Jod, fügt darauf ein Theil concentrirte Salpetersäure hinzu, verschliesst die Flasche so, dass der Kork den sich entwickelnden Gasen Ausgang gestattet, und überlässt sie dann sich selbst. Hat sich die Flüssigkeit nach 48 Stunden nicht entfärbt, so muss noch ein wenig mehr Salpetersäure zugesetzt werden, und nun das Gemisch eine Woche lang oder noch etwas länger stehen gelassen bleiben, während dessen Kohlensäuregas und Stickoxydgas weggehen. Nachdem alles Jod verschwunden und durch ein ölartiges Liquidum ersetzt worden ist, wird dieses von der oben auf schwimmenden Flüssigkeit abgeschieden und über kohlensaure Kalkerde und Chlorcalcium destillirt, oder auch mit dem 30fachen Volum Wassers geschüttelt, um daraus Alkohol, Wasser und salpetrigsaures Aethyloxyd abzuscheiden. Bei der Destillation nimmt man das zuerst Uebergehende besonders, weil es die Aetherarten enthält, während dagegen Wasser und Alkohol mit dem Chlorcalcium zurückbleiben. Das, was hierauf übergeht, enthält wenig Aether mehr. Inzwischen steigt die Temperatur während dem Kochen beständig und bei + 115° wird Jod entwickelt. Dann unterbricht man die Destillation.

Das erhaltene Destillat ist weder genau beschrieben, noch untersucht. Es riecht dem Chloral ähnlich, wird nicht von Wasser gelöst, aber wohl von Alkohol und Aether. Unter Wasser verwahrt, setzen sich da, wo sich die Flüssigkeiten berühren, kleine, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die nicht

untersucht sind. Von Schwefelsäure wird es unter Freiwerden von Jod zersetzt. Diese Flüssigkeit enthält vorzüglich Jodal, weil sie durch Kalihydrat so zersetzt wird, dass sich ameisensaures Kali und Formylsuperjodid bildet. Ein wesentlicher Fehler in der Vorschrift zu seiner Bereitung scheint darin zu liegen, dass nicht Jod, sondern Alkohol im Ueberschuss angewandt worden ist.

*Formylsuperjodid*, $\overset{2}{\text{F}}\,\text{J}^{3}$, **Jodoforme**, wurde von **Serullas** entdeckt und von **Dumas** analysirt. Nach **Mitscherlich** wird es auf folgende Weise bereitet: Man sättigt Alkohol mit so viel Jod, als er auflösen kann, und mischt dann eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol in kleinen Portionen hinzu, bis die von dem überschüssigen Jod herrührende Farbe verschwunden ist. Wird nun viel Wasser zugemischt, so fällt das Superjodid in fester Form und mit gelben Farbe nieder. Wenn das Wasser nichts mehr ausfällt, so enthält die Flüssigkeit nichts anders, als Jodkalium aufgelöst. — Andere Bereitungsmethoden sind von **Mohr** und **Bouchardat** angegeben worden. **Mohr** vermischt 1 Theil 80procentigen Alkohols, 1 Theil Jod, 1 Th. kohlensaures Kali und 2 Th. Wasser in einer Retorte, und kocht, bis das Jod verschwunden und die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf er nach der Abkühlung 11 Procent von dem angewandten Jod an Superjodid abscheiden konnte. **Bouchardat** mischt zu Alkohol zuerst Jod in kleinen Portionen und, nachdem dieses aufgelöst worden ist, eine Lösung von Kalihydrat, bis die Farbe wieder verschwunden ist, und bekommt auf diese Weise 19¼ Procent Superjodid vom Gewicht des angewandten Jods.

Die Theorie für diesen Process ist dieselbe, wie für die vorhergehenden, mit dem Unterschied, dass der Alkohol seinen Wasserstoff nicht durch die Verwandlung des Jods in Jodwasserstoffsäure verliert, sondern durch die Bildung von Wasser mit dem Sauerstoff, der durch das Jod aus dem Kali geschieden wird, also durch die Verwandlung dieses in Jodkalium. Dabei entsteht dann zuerst Jodal, welches aber von dem vorhandenen Kali sogleich in Formylsuperjodid, unter Bildung von ameisensaurem Kali, verwandelt wird. Da die Anzahl von Atomen des angewandten Jods dieselbe sein muss, wie von Chlor zur Bildung von Chloral nöthig sind,



weil der Verlauf ganz derselbe ist, indem nemlich hier zuerst Jodwasserstoffsäure gebildet wird und diese dann mit dem Kali Wasser und Jodkalium gibt, so folgt, dass von 2 Atomen Alkohol und 16 Atomen Jod 1 Atom Jodal und aus diesem hierauf 1 Atom Formylsuperjodid gebildet werden müssen. Dieses beträgt nahe 39 Procent vom Gewicht des Jods. Aber diese Menge wird nicht erhalten, sondern eine, nach Umständen variirende geringere Menge, aus dem Grunde, weil das Kalihydrat, wenn es im Ueberschuss hinzukommt, sogleich eine entsprechende Menge von dem in Alkohol gelösten Superjodid zersetzt, und damit ameisensaures Kali und Jodkalium bildet. Aus diesem Grunde kann das Superjodid nur nach der von **Mitscherlich** angegebenen Methode in einer der Berechnung einigermasen entsprechenden Quantität erhalten werden.

Das Formylsuperjodid ist ein fester, gelber Körper, der aus seinen Auflösungen in Alkohol und Aether in gelben, glänzenden Blättern krystallisirt erhalten werden kann; es hat einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Bei + 100° lässt es sich unverändert sublimiren; aber bei + 120° wird es in Kohle, Jod, Wasserstoffsuperjodid und Jodwasserstoffsäure zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser, auflöslich in Alkohol und Aether. Aus der Aetherlösung schiesst es bei einer langsamen Verdunstung in grossen Krystallen an. In der Lösung in Alkohol wird es beim Vermischen mit Kalihydrat zersetzt, besonders beim Erhitzen bis zum Kochen, und dabei entstehen Jodkalium und ameisensaures Kali. Nach **Dumas**'s Analyse, die von **Mitscherlich** wiederholt und bestätigt ist, besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 3,20 | 2 | 3,117 |
| Wasserstoff | 0,33 | 2 | 0,255 |
| Jod | 96,47 | 6 | 96,628 |

Sein Atomgewicht ist = 4903,832.

Wird das Formylsuperjodid mit Chlorphosphor destillirt (mit welchem ist nicht angegeben, vermuthlich aber $P\,Cl^3$), so geht eine dunkelrothe Flüssigkeit über, die durch Umdestillirung mit concentrirter Schwefelsäure nur gelblich wird. Sie riecht und schmeckt dem Superchlorid ähnlich, hat ein specif. Gewicht = 1,96 und besteht aus 1 Atom Superjodid

und 2 Atomen Superchlorid. Wird das Superjodid statt dessen nach vorhergegangener Vermischung mit seinem doppelten Gewicht Quecksilberchlorid destillirt, so bekommt man Verbindungen von beiden in unbestimmten Verhältnissen und in der Retorte Quecksilberjodid mit Chlorid gemengt.

Vermischt man das Superjodid mit Brom, welches auch in grossem Ueberschuss zugesetzt werden kann, und behandelt hierauf die Masse mit einer Lauge von kaustischem Kali, so zieht dieses den Ueberschuss von Brom und freigewordenes Jod aus, und ein flüssiger Körper bleibt zurück, der dem Formylsuperjodid vollkommen gleicht, der aber aus 2 Atomen Formylsuperjodid mit 1 Atom Superbromid verbunden besteht.

*Formylsulfid*, $^{2}\overset{'''}{F}$, soll nach **B o u c h a r d a t** erhalten werden, wenn das Superjodid mit seinem dreifachen Gewicht Zinnobers innig gemischt und destillirt wird, wobei Quecksilberjodid zurückbleibt und Formylsulfid übergeht in Gestalt einer orangegelben, ölartigen Flüssigkeit, die in Schwefelsäure untersinkt, von der es jedoch allmälig zersetzt wird. Es wird nicht von Wasser aufgelöst, aber leicht von Alkohol und Aether. Mit Kalihydrat bildet es Schwefelkalium und ameisensaures Kali.

Wenn diese Angaben auf einer genauen Prüfung beruhen, so ist dieser Körper das erste dargestellte Sulfid eines organischen Radicals. Wahrscheinlich wird es besser aus Formylsuperchlorid mit Schwefelblei oder Schwefelsilber oder auch mit Schwefeleisen erhalten, entweder durch Destillation oder durch Behandlung seiner Auflösung in wasserfreiem Alkohol mit diesen Schwefelmetallen. **B o u c h a r d a t**, welcher es in Uebereinstimmung mit **D u m a s's** Benennungsweise der Verbindungen des Formyls, **S u l f o f o r m** nennt, hat diesen Körper nicht von den höchst interessanten theoretischen Seiten, die er darbietet, zu behandeln gesucht, so z. B. hat er nicht versucht ihn zu vereinigen mit Schwefelbasen, mit Schwefelaethyl, u. s. w. zu Schwefelsalzen und zu einer Aetherart, in der die Sauerstoffatome gegen eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen vertauscht wären. Dieses neue Feld wird wahrscheinlich höchst wichtige Resultate liefern.

*Aether mit Salzbildern*, besonders Chlor und Brom, erleidet ähnliche Veränderungen wie der Alkohol, aber die Pro-

ducte sind nicht so genau studirt, wie die von Alkohol, und die wenigen Angaben, welche wir darüber besitzen, stimmen mit den Eigenschaften der im Vorhergehenden beschriebenen Körper nicht so überein, dass daraus zu schliessen ist, dass die Producte Gemische von denselben Körpern seien. Ueber das Verhalten des Aethers zu Chlor hat Liebig angegeben, dass es sehr schwer halte, den Aether mit Chlorgas zu sättigen, weil die Chlorblasen sich leicht entzündeten, auch wenn der Aether bis — 10° abgekühlt werde. Der mit Chlorgas einigermasen gesättigte Aether ist ein ölartiger Körper, der durch Kali von Chlor und Salzsäure befreit werden kann. Er riecht aetherartig, dem festen Chlorkohlenstoff etwas ähnlich, ist unlöslich im Wasser, löslich in Alkohol, wird nicht durch Kalilauge verändert, und nicht von Schwefelsäure, von der er fast unverändert abdestillirt werden kann, zerstört. Wird er in Alkohol gelöst und die Lösung mit Kalihydrat vermischt, so entsteht in der Flüssigkeit Chlorkalium, und Wasser fällt dann einen anderen ölartigen Körper aus, der ein specif. Gewicht = 1,611 hat und bei + 139° kocht. Er ist also schwerer, aber weniger flüchtig, als irgend eins der bisher beschriebenen Producte von Chlor und Alkohol. Die Erforschung der Natur dieser Verbindungen muss neuen Versuchen vorbehalten bleiben; vielleicht wird darin der Körper gefunden, welcher den Kochpunkt des schweren Salzäthers so erhöht.

Etwas Aehnliches hat Löwig gefunden, als er wasserfreien Aether mit Brom behandelte. Dabei werden mehrere Producte gebildet, welche mit Leichtigkeit erhalten werden können, wenn man in dem Aether so viel Brom auflöst, als er aufzulösen vermag, und die Lösung 10 bis 12 Tage lang in einer verkorkten Flasche stehen lässt. Während dieser Zeit wird der Aether vollständig zersetzt und bei der Destillation geht dann Bromwasserstoffäther, schwerer Bromäther, Bromwasserstoffsäure und sehr wenig Ameisensäure über. In der Retorte bleibt das Bromal, durch etwas schweren Bromaether und Bromwasserstoffsäure verunreinigt, zurück. Wird dieser Rückstand mit Wasser vermischt und 12 bis 24 Stunden lang in einer flachen Schale stehen gelassen, so wird der schwere Bromäther abgeschieden, während das Bromalhydrat in Krystallen anschiesst.

Der Bromäther ist das specifisch schwerste von den dabei gebildeten Producten, und eben deswegen sehr leicht von den übrigen zu scheiden. Löwig lässt es unentschieden, ob er eine selbstständige Verbindung ist, oder ein Gemisch von mehreren. Er ist sehr flüchtig, besitzt einen angenehmen, durchdringenden Geruch, einen zuckersüssen Geschmack, bricht das Licht sehr stark, sinkt in concentrirter Schwefelsäure unter und kann frei von Wasser und Säure erhalten werden, wenn er mit kaustischem Kali geschüttelt und hierauf ein Paar mal über wasserfreie Kalkerde rectificirt wird. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird er zersetzt, wobei Brom, welches frei wird, und eine andere Flüssigkeit überdestillirt. Wird er dampfförmig über glühende Kalkerde geleitet, so geht ein Gas über, welches mit heller, leuchtender Flamme brennt, und in der Röhre bekommt man Bromcalcium, welches durch ein wenig Kohle geschwärzt ist. Wird er mit verdünnter kaustischer Kalilauge gekocht, so entwickelt sich Formobromid, und die Flüssigkeit enthält Bromkalium und ameisensaures Kali. Er fand ihn zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 9,20 | 4 | 8,52 |
| Wasserstoff | 1,36 | 8 | 1,39 |
| Sauerstoff | 8,50 | 3 | 8,37 |
| Brom | 80,94 | 6 | 81,72 |

Diese Analyse hat wahrscheinlich ein unrichtiges Resultat gegeben. Es kann daraus keine wahrscheinliche Verbindung abgeleitet werden, und ein Versuch dazu würde unnütz sein, so lange die unvermischte Natur des analysirten Körpers nicht durch Versuche nachgewiesen ist. Inzwischen ist er durch sein grosses specif. Gewicht merkwürdig, er stimmt jedoch darin sehr wohl mit dem des Formylsuperbromids überein.

Bei einer näheren Untersuchung der Producte von der Einwirkung des Chlors hat Malaguti gefunden, dass aus diesen eine ätherartige Flüssigkeit abgeschieden werden kann (auf welche Weise ist nicht angegeben), welche die Eigenschaft besitzt, von Kalihydrat auf eine solche Weise zersetzt zu werden, dass nichts anderes als Chlorkalium und essigsaures Kali daraus entstehen. Diese Flüssigkeit betrachtet

**Malaguti** als Aethyloxyd, worin 4 Atome Wasserstoff durch 4 Atome Chlor ersetzt worden sind, und gibt dafür die Formel $C^4 H^6 Cl^4 O$. Aus den in dem Vorhergehenden gemachten Darstellungen geht hervor, dass das Chlor in diese Verbindungen nur als Bestandtheil eines eigenthümlichen, mit dem Aether verbundenen Körpers eingeht, nemlich als Kohlenoxyd-Chlorid oder Kohlenchlorid. Wenn es hier in Form von Kohlenchlorid, C Cl, ist, so bleibt, wenn 2 Atome C Cl abgezogen werden, $C^2 H^6 O$ übrig, und dieses ist eine Aetherart, die wir weiter unten, unter dem Namen Methyloxyd, werden kennen lernen, und welche aus Holzalkohol gebildet wird. Der erhaltene Körper besteht dann aus:

| | |
|---|---|
| 1 Atom Methyloxyd | $= 2C + 6H + O$ |
| 1 Atom Kohlenchlorid | $= 2C \qquad + 4Cl$ |
| 1 At. Methyloxyd-Kohlenchlorid | $= 4C + 6H + O + 4Cl$ |

**Malaguti** fand, dass benzoësaures, camphersaures und oenanthsaures Aethyloxyd bei der Behandlung mit Chlor auf die Weise verändert werden, dass das Aethyloxyd in diesen neuen Körper übergeht, welcher dann mit der Säure in Verbindung bleibt, so dass also die dabei entstehenden neuen Aetherarten als Verbindungen von benzoësaurem, camphersaurem und oenanthsaurem Methyloxyd, jedes verbunden mit 2 Atomen Kohlenchlorid, betrachtet werden können, ähnlich der oben beschriebenen Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Kohlenoxydchlorid. Hierbei erinnere ich an **Malaguti**'s Versuch mit Chlor und brenzschleimsaurem Aethyloxyd, wobei auf Kosten des Kohlenstoffs der Säure Kohlenchlorid entstand, welches mit dem brenztraubensauren Aethyloxyd (S. 263) in Verbindung blieb, wodurch wir einsehen, dass auch entsprechende Aethyloxyd-Verbindungen existiren. Bemerkenswerth ist es, dass in diesen das Kohlenchlorid eben so viel Kohlenstoff enthält, als das Aethyloxyd, gleich wie in den vorhergehenden der Kohlenstoff des Methyloxyds und Kohlenchlorids gleich gross ist.

## *Alkohol mit Platinsalzen.*

Wird eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Alkohol vermischt und sich selbst überlassen, so nimmt sie allmälig eine dunkle Farbe an und setzt ein

äusserst feines schwarzes Pulver ab; und nachdem es sich abzusetzen aufgehört hat, ist die Flüssigkeit farblos. Erhitzt man sie zum Kochen, so erscheint der Niederschlag in Kurzem und bildet schwarze Flocken. Die überstehende Flüssigkeit enthält zweifach-schwefelsaures Aethyloxyd. Der schwarze Niederschlag enthält reducirtes Platin, der Sauerstoff des Oxyds hat in dem Alkohol Aldehyd, essigsaures Aethyloxyd, kurz die Producte hervorgebracht, die bei der Zersetzung des Alkohols durch oxydirende Körper gebildet werden.

Diese Einwirkung zwischen schwefelsaurem Platinoxyd und Alkohol wurde zuerst von Edmund Davy studirt, der jedoch dabei hauptsächlich seine Aufmerksamkeit auf den Platinniederschlag richtete, der einerseits in einem ungewöhnlichen Grade mit der katalytischen Kraft des fein vertheilten Platins ausgestattet ist, andererseits dazu noch die unerwartete Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen für sich mit einer Art Explosion und röthlicher Flamme abzubrennen und ein graues Pulver von metallischem Platin zurückzulassen. Durch eine nicht sehr vollkommene Analyse wurde E. Davy zu dem Resultat geführt, dass der schwarze Niederschlag aus 96,25 Platin, 3,6 salpetriger Säure *), und das Fehlende aus Spuren von Kohlenstoff und Sauerstoff bestehe.

Spätere Versuche von Zeise zeigten, dass ein eben so beschaffenes Platinpräparat erhalten wird, wenn man fein pulverisirtes Platinchlorür mit Alkohol von 0,823 kocht, bis das Chlorür zerstört ist. Das Chlor verwandelt sich in Salzsäure, durch welche die Flüssigkeit sauer wird und den Geruch nach Aether annimmt, ohne dass jedoch solcher daraus mit Wasser abgeschieden werden kann.

Das Chlor in dem Salze hat dabei auf den Alkohol, wie freies Chlor, eingewirkt, es haben sich Salzsäure, Aldehyd u. a. der vorhin erwähnten Producte gebildet und das Platin bleibt metallisch aber, wie wir bald sehen werden, mit Bestandtheilen, von Alkohol verbunden, zurück. Diese Bestandtheile aus dem Alkohol sind ein Kohlenwasserstoff, über dessen

---

*) Diese salpetrige Säure wäre dann von der Bereitungsweise des schwefelsauren Salzes aus Schwefelplatin mit concentrirter Salpetersäure herzuleiten.

sen eigentliche Natur die Ansichten verschieden sind. Zeise selbst hält ihn für Aetherol, $C^4H^8$, den Körper, welchen wir S. 209 mit zweifach-schwefelsaurem Aethyloxyd zu einem ätherartigen, neutralen Körper verbunden gesehen haben. Geht man aber von der Menge aus, die davon in die Verbindung mit Platinchlorür eingeht, so ist sein Atomgewicht nur halb so gross, als das des Aetherols, d. h. es ist Elayl, $C^2H^4$. Theoretische Betrachtungen von Liebig dagegen stellen ihn als Acetyl, $C^2H^3$, dar, und wiewohl diese Ansicht bis jetzt nicht durch die Analysen gerechtfertigt wird, so hat sie doch dadurch ein gewisses Gewicht, dass das Acetyl ein elektronegatives Radical ist, gleich wie Schwefel, Phosphor, u. s. w., und daher eben so gut, wie diese, Verbindungen mit Metallen eingehen könnte. So lange indessen diese letztere Ansicht nicht durch die Analyse gerechtfertigt wird, halte ich es für am wahrscheinlichsten, dass der mit dem Platin verbundene Körper Elayl ist, und werde aus diesem Grunde die nun zu beschreibenden Verbindungen, Elaylplatin, Elaylplatinchlorür, Elaylplatinsalze nennen. Die Theorie ihrer Bildung ist folgende: wenn das Chlor auf die vorhin angeführte Weise seine chemische Wirkung auf den Alkohol ausübt und Chlorwasserstoffsäure bildet, so entsteht durch die katalytische Einwirkung der letzteren eine andere Zersetzung in dem Alkohol durch Katalyse, bei welcher 1 Atom Alkohol, $C^2H^6O$, in 1 Atom Wasser und 1 Atom Elayl zerfällt, und wobei diese höhere katalytische Theilung wahrscheinlich durch die Verwandtschaft des Platins zum Elayl bestimmt wird. Dass diese Theilung eine Folge von Katalyse ist, lässt sich leicht daraus beweisen, dass wenn das Platinchlorür mit Alkohol, worin Kalihydrat aufgelöst ist, behandelt wird, dieselbe Zersetzung von Alkohol in Aldehyd entsteht, dadurch dass sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff, welchen das Chlor aus dem Kali ausscheidet, zu Wasser verbindet, die Katalyse aber ausbleibt, und man metallisches Platin bekommt, welches mit keinem brennbaren Körper verbunden ist. (Vergl. Th. II. S. 232). Wäre dagegen der mit dem Platin verbundene Körper Acetyl, so ist deutlich zu sehen, dass zu seiner Bildung nach den gewöhnlichen Verhältnissen 1 Doppelatom Chlor fehlen würde; dies könnte jedoch durch

die Annahme erklärt werden, dass das Platinsalz den Alkohol katalytisch in Aetherol und Wasser zerlege, und aus dem Aetherol in Statu nascenti, durch den Verlust des Chlorgehalts des Salzes, 2 Atome Wasserstoff wegnähme, worauf 1 Doppelatom Acetyl übrig bliebe; aber dies hat ebenfalls die Schwierigkeit, dass dabei doppelt so viel Acetyl gebildet werden würde, als man in mehreren dieser Art Körper wirklich mit dem Platin verbunden findet.

*Elaylplatin.* Ausser den bereits angeführten beiden Bereitungs-Methoden, hat Zeise noch eine andere angegeben, die darin besteht, dass in eine Auflösung von Elaylplatinchlorür metallisches Kupfer gestellt wird, welches allmälig das Elaylplatin ausfällt, während sich das Kupfer mit dem Chlor verbindet. Es kann auch durch Quecksilber ausgefällt werden, aber weniger sicher, weil es dann mit Quecksilberchlorür verunreinigt sein kann. Bei keiner dieser Bereitungsmethoden bekommt man das ganze Platin mit Elayl verbunden, sondern man erhält ein Gemenge von Elaylplatin mit metallischem Platin; am besten erhält man es jedoch nach dem letzteren Verfahren, aber während der Fällung sieht man von dem Kupfer beständig Gasblasen sich entwickeln, die andeuten, dass entweder das Metall sich mit dem Elayl in einem niedrigeren Verhältnisse verbindet, als dem Elaylgehalt in dem Chlorür entspricht, oder dass eine theilweise Zersetzung des Elaylplatins vorgeht. — Geschieht die Fällung mit Quecksilber, so vereinigt sich der Ueberschuss von diesem mit dem, nicht mit Elayl verbundenen Platin zu Platinamalgam, was für eine theilweise Zersetzung zu sprechen scheint.

Das Elaylplatin besitzt die katalytische Kraft des fein zertheilten Platins in einem höheren Grade, als dieses, und dazu ein grösseres Vermögen, Gase zu condensiren. Döbereiner hat entdeckt, dass es vorzugsweise vor anderen Gasen Sauerstoffgas condensirt, so dass es nach dem Trocknen in der Luft eine unglaublich grosse Menge von Sauerstoffgas condensirt enthält. Döbereiner gibt an, dass 18 Gran davon 1 Cubikzoll Sauerstoff enthalten, und berechnet daraus, dass dieses sich darin in einem Grade von Verdichtung befinde, der einem Druck von 1000 Atmosphären entspricht. Aber dieser Berechnung, die auf eine Vergleichung

zwischen den specif. Gewichten des auf nassem Wege gefällten und des geschmiedeten Platins gegründet ist, mangelt deswegen sicherer Grund, weil das specifische Gewicht des Elaylplatins unbekannt ist. Die Folge von diesem Sauerstoffgasgehalt ist, dass wenn das Elaylplatin erhitzt wird, das Elayl auf Kosten dieses Sauerstoffgases in einem Augenblick mit Explosion und einem rothen Feuer verbrennt. Bei längerer Aufbewahrung wird das Elayl allmälig zerstört und zuletzt bleibt blos fein vertheiltes Platin übrig, und wird es mit Salzsäure digerirt, so wird der Wasserstoff derselben durch den Sauerstoff oxydirt und man bekommt Platinchlorür in der Säure aufgelöst. Wird das Elaylplatin mit Oxalsäure oder Ameisensäure digerirt, so entsteht von dem darin comprimirten Sauerstoff Kohlensäuregas, und die Säuren werden zerstört.

*Elayl-Platinchlorür*, $\dot{4}$El + Pt Cl, wird erhalten, wenn man reines und von Salpetersäure freies Platinchlorid, worin ein Ueberschuss von Salzsäure ohne nachtheiligen Einfluss ist, in Alkohol auflöst und destillirt, bis ein grosser Theil vom Alkohol übergegangen ist. Das Chlorid wird dabei von dem Alkohol, durch Bildung der gewöhnlichen Producte, Aldehyd, essigsaures Aethyloxyd, u. s. w., in Chlorür, und die Hälfte seines Chlors in Salzsäure verwandelt, durch deren katalytischen Einfluss, unterstützt von der Verwandtschaft des Chlorürs, 1 Atom Alkohol in 1 Atom Wasser und in 1 Doppelatom Elayl, welches sich mit dem Platinchlorür verbindet, zersetzt wird. Die neue Verbindung beruht jedoch auf schwachen Verwandtschaften, und erhält sich in der Flüssigkeit um so besser unverändert, je mehr Salzsäure darin vorhanden ist. Inzwischen fängt sie gewöhnlich schon an zersetzt zu werden, selbst ehe noch alles Chlorid reducirt ist, und dabei bilden sich Elaylplatin, Aldehydharz und andere Producte einer weiter fortgeschrittenen Katalyse. Es gibt keine bestimmte Regel für die Zeit, wo die Destillation zu unterbrechen ist; von dem Rückstande wird der Alkohol im luftleeren Raume über Schwefelsäure, in dem zugleich ein Gefäss mit ungelöschter fein geriebener Kalkerde oder Kalihydrat zur Aufnahme der Salzsäure gestellt ist, verdunstet. Der trockne Rückstand wird mit Wasser, versetzt mit ein wenig Salzsäure, behandelt, wodurch das Elaylplatinchlo-

rür von dem Harz getrennt wird, worauf man wieder auf dieselbe Weise verdunstet. — Eine andere Methode besteht darin, dass man Natrium-Platinchlorid in Alkohol auflöst, und die Lösung, am besten mit ein wenig freier Salzsäure versetzt, destillirt. Bei dieser Destillation erhält sich die Verbindung besser in Gestalt von Natriumdoppelsalz, und es bildet sich nur wenig Elaylplatin und Harz. Die in der Retorte zurückbleibende Flüssigkeit wird filtrirt und mit kaustischem Ammoniak vermischt. Fällt dabei Platinsalmiak nieder, so ist dieses ein Beweis, dass Platinchlorid unreducirt geblieben ist; man setzt dann Ammoniak zu, um dieses auszufällen, filtrirt, setzt hierauf mehr Ammoniak zu, jedoch nicht so viel, dass die Salzsäure gesättigt wird, und verdunstet die Flüssigkeit an einem dunklen Ort in einer Evaporationsglocke. Dabei schiesst ein Ammoniumdoppelsalz an, dessen Krystalle man sammelt, von der Lösung, die Chlornatrium enthält, befreit, in wenigem mit Salzsäure vermischten Wasser auflöst, aus dieser Lösung das Chlorammonium so genau, wie möglich mit Platinchlorid als Platinsalmiak ausfällt, und die übrig bleibende gelbe Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Kalihydrat oder Kalkerde zur Trockne verdunsten lässt, wobei es am besten ist, den Zutritt des Lichts abzuschliessen, weil durch das Licht das Salz leicht grün, braun und endlich schwarz wird. Der Rückstand ist eine honiggelbe, gummiähnliche Masse, die hier und da mit undurchsichtigen Körnern untermischt ist, die jedoch nichts anderes als dasselbe Salz sind. Es wird nicht feucht an der Luft und kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden; wird es aber von Licht getroffen, so schwärzt es sich allmälig auf der Oberfläche, es dunstet Salzsäure weg, und mit Kohle verbundenes Platin bildet den geschwärzten Theil. Bei der trocknen Destillation liefert es Salzsäure, brennbare Gase und Kohlenstoff-Platin. Das Salz löst sich sowohl in Wasser als in Alkohol sehr langsam auf. Ein Zusatz von Salzsäure befördert sehr die Lösung in beiden Fällen. Die Farbe der Lösung ist gelb. Die in reinem Wasser zersetzt sich allmälig von selbst. Wird sie gekocht, so entsteht Salzsäure in der Flüssigkeit, es fällt Kohlenplatin nieder, und es entwickelt sich Elaylgas, welches aufgesammelt werden kann. Zusatz von Salzsäure verhindert die

freiwillige Zersetzung und die Lösung verträgt bei einem hinreichenden Zusatz selbst Kochen ohne Zersetzung. Die Lösung in Alkohol, auf Glas oder Porcellan eingetrocknet, die man hierauf bis zum Glühen erhitzt, hinterlässt einen spiegelglänzenden Ueberzug von metallischem Platin. Der spiegelnde Ueberzug von Platin, womit in den Fabriken die Fayence bekleidet wird, wird von Platinchlorid mit Terpenthinöl erhalten, und dürfte auf einer analogen Platinverbindung mit einem anderen Kohlenwasserstoff beruhen, von welchem theoretischen Gesichtspunkte aus das Präparat für diesen technischen Process gewiss eine genauere Untersuchung verdiente.

Wird Elaylplatinchlorür in Wasser gelöst, die Lösung mit Talkerdehydrat vermischt und damit eine Weile wohl umgeschüttelt, so bekommt man in der Lösung Chlormagnesium, während **Elaylplatinoxydul** in Gestalt eines schleimigen, braungrauen Niederschlags niederfällt, der bald dichter und schwarz wird. Der Ueberschuss von Talkerdehydrat wird darauf mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen, und der Rückstand, vor dem Einfluss des Lichts wohl verwahrt, gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Durch Kali wird in der Kälte dieselbe Verbindung gefällt, dabei aber nur ein Theil des Salzes zersetzt, der Rückstand zersetzt sich erst beim Kochen und dann mit Gasentwickelung und sichtbarer Einmengung von metallischem Platin. Ob dieses Präparat eine Verbindung ist von Platinoxydul mit Elayl, oder eine Verbindung von Elaylplatin mit Platinoxyd, kann nicht bestimmt werden; im letzteren Falle würde jedoch das Elaylplatin die doppelte Menge von Elayl enthalten, weil der ganze Elaylgehalt auf die Hälfte des Platins concentrirt ist. Wird die Verbindung gelinde erhitzt, so brennt sie mit Explosion ab, und lässt zerstreutes Pulver von reinem Platin zurück.

Die über das Elaylplatinchlorür angestellten analytischen Versuche haben niemals recht zuverlässige Resultate gegeben, aus dem Grunde, weil es beinahe unmöglich ist, dasselbe für den Verbrennungsversuch absolut rein, wasserfrei und ohne angefangene Zersetzung zu bekommen. Aber die Zusammensetzung kann mit völliger Sicherheit aus der Analyse seiner Doppelsalze abgeleitet werden, wie ich weiter

unten zeigen werde, und es besteht aus 1 Doppelatom Elayl, verbunden mit 1 Atom Platinchlorür = $CH^2$ + Pt $Cl^2$.

Das Platinchlorür kann indessen auch mit der doppelten Menge von Elayl verbunden werden zu Bielaylplatinchlorür, wiewohl diese Verbindung für sich noch weniger Bestand hat, als die vorhergehende. Sie entsteht, wenn eine Lösung von Elaylplatinchlorür in Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt wird, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und mit der Vorsicht, dass kein überschüssiges Silbersalz zugesetzt wird. Dann wird die Hälfte des Platinchlorürs zersetzt, man bekommt einen gelben Niederschlag von platinhaltigem Chlorsilber, und in der Lösung bleibt eine Verbindung von 2 Doppelatomen Elayl und 1 Atom Platinchlorür = 2 $CH^2$ + Pt Cl. Einige Augenblicke nach dem Abfiltriren von dem Silbersalz fängt sie an zersetzt zu werden, die Flüssigkeit wird sauer durch Salzsäure und ein reichlicher schwarzer Niederschlag setzt sich ab, der nicht untersucht ist, welcher aber vielleicht Acetylplatin sein kann, dadurch entstanden, dass der Chlorgehalt des Chlorürs das $C^4 H^8$ zu $C^4 H^6$ reducirt hat. Welche Wirkung ein rascher Zusatz von freier Salzsäure auf die unveränderte Erhaltung der neuen Verbindung in der Auflösung ausüben würde, ist nicht untersucht.

Wird Elaylplatinchlorür mit Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorammonium vermischt, so vereinigt sich das zugesetzte Salz mit der Hälfte des Chlorürs zu einem Doppelsalz, welches die andere, mit dem ganzen Elaylgehalt verbundene Hälfte des Chlorürs in chemischer Verbindung zurückhält, und es entsteht ein Tripelsalz von Bielaylplatinchlorür mit dem neugebildeten Doppelsalze. Ob mehrere, als die nun angeführten, existiren, ist nicht untersucht.

*Elayl-Kalium-Platin-Chlorür.* $\dot{E}l^2$ Pt Cl + (K Cl + Pt Cl). Dieses Salz ist von mir entdeckt worden. Ich erhielt es, als ich eine Lösung von Natriumplatinchlorid in Alkohol zur Abscheidung des Alkohols destillirte und den sauren Rückstand nahe mit kohlensaurem Kali sättigte, worauf sich nach 12 Stunden ein citronengelbes Salz in schönen Krystallen abgesetzt hatte. Als ein wenig von diesem Salz erhitzt wurde, entzündete es sich und brannte mit Flamme und einigem Aufblähen, wie ein pflanzensaures Salz. Es wurde

von Magnus untersucht, welcher fand, dass es einen eigenthümlichen, ätherartigen Körper enthalte; aber seine eigentliche Natur wurde erst durch Zeise's Untersuchung dieser Salze aufgeklärt. Zeise bereitet es aus Elaylplatinchlorür, welches mit Chlorkalium versetzt, im luftleeren Raume zur Trockne verdunstet, und in salzsäurehaltigem Wasser wieder aufgelöst wird, die Lösung wird nachher von zurückgebliebenem Elaylplatin, Harz, u. s. w. abfiltrirt und aufs Neue verdunstet, stets bei Abschluss des Lichts. Das Salz schiesst ziemlich leicht in grossen, regelmässigen, citronengelben Krystallen an, die beinahe durchsichtig sind. Es enthält Krystallwasser, das es im Vacuum allmälig verliert, und welches bei + 100° in einem Strom von wasserfreier Luft mit Leichtigkeit abgeschieden werden kann. Es beträgt 4,625 Procent oder 2 Atome. Das Salz wird im Uebrigen dabei nicht verändert, nur wird es undurchsichtig. Bei der trocknen Destillation wird es mit ganz denselben Producten zersetzt, wie das einfache Elaylplatinchlorür. Zur Auflösung bedarf es 5 Theile warmen Wassers, dessen Temperatur nicht bestimmt angegeben worden ist, und etwas mehr Alkohol. Die Lösung hat einen zusammenziehenden, metallischen, lange anhaltenden Geschmack, röthet Lackmuspapier, ihre Farbe ist gelb, und sie verträgt + 90°, dann fängt sie aber an zersetzt zu werden, und liefert dabei dieselben Producte, wie das einfache Elaylplatinchlorür. Die Zersetzung geht jedoch nicht weiter, als bis zu einem gewissen Grade, worauf die Salzsäure, welche sich in der Flüssigkeit gebildet hat, die weitere Zersetzung verhindert. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, selbst Salpetersäure, verhindert die Zersetzung, so dass die Lösung lange gekocht werden kann, ohne zersetzt zu werden. Vom Sonnenlicht erleidet das Salz sowohl im festen, als im aufgelösten Zustande eine Zersetzung, die damit anfängt, dass es sich in der Oberfläche grünlich färbt, und zuletzt schwarz wird; dabei wird Salzsäure entwickelt und Kohlenplatin bleibt mit Chlorkalium gemengt zurük. Zeise gibt an, dass in die Lösung geleitetes Wasserstoffgas, Salzsäure bilde und Elaylplatin ausfälle, bis die Lösung bis zu einem gewissen Grade sauer geworden ist. Wird Wasserstoffgas in der Wärme über das pulverförmige Salz geleitet, so wird es vollkommen

zersetzt. Dagegen wirkt Chlorgas nicht eher auf das pulverförmige Salz, als bis es erhitzt wird, wobei dann Kaliumplatinchlorid, Salzsäuregas, und Kohlensesquichlorür, in Krystallen sublimirt, erhalten werden. Salpetersaures Silber zu der Auflösung dieses Salzes gemischt, zersetzt das Kaliumplatinchlorür mit Zurücklassung von Bielaylplatinchlorür in der Lösung.

*Elayl-Natrium-Platin-Chlorür*, $\dot{E}l^2$ Pt Cl + (Na Cl + Pt Cl), ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches schwer krystallisirt zu erhalten ist.

*Elayl-Ammonium-Platin-Chlorür*, $\dot{E}l^2$ Pt Cl + ($NH^4$ Cl + Pt Cl), wird auf dieselbe Weise erhalten, wie bei dem Kaliumsalz angeführt worden ist, indem man Ammoniak anstatt Kali anwendet. Es schiesst in grösseren Krystallen, als das Kaliumsalz an, besitzt aber dessen Form und enthält darum wahrscheinlich auch 2 Atome Krystallwasser. Es ist leichter löslich, wie das Kalisalz, sowohl in Wasser als in Alkohol. In seinen Reactionen gleicht es diesem, mit dem einzigen Unterschiede, der durch die alkalische Basis herbeigeführt wird.

*Elayl-Ammoniak-Platin-Chlorür*, $\dot{E}l^2$ Pt Cl + ($NH^3$ + Pt Cl). Im Th. IV. S. 665. erwähnte ich eines Platinsalzes, welches aus 1 Doppelatom Ammoniak und 1 Atom Platinchlorür besteht (welches also nicht Ammonium enthält). Auch dieses Salz kann mit Elaylplatinchlorür verbunden werden, und entsteht, wenn man die Auflösung von einem der vorhergehenden Salze in Wasser mit Ammoniak vermischt, wobei es in Gestalt eines citronengelben Pulvers niederfällt. Zur Fällung wählt man am besten kohlensaures Ammoniak, weil, wenn man einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak zusetzt, dieses auf den Niederschlag zersetzend einwirken würde. Da dieser nicht ganz im Wasser unlöslich ist, so muss man es aus etwas concentrirten Auflösungen fällen und den Niederschlag mit sehr wenig Wasser waschen. Es ist in Wasser ungefähr so löslich, wie Gyps, aber in Alkohol etwas löslicher. Durch den Einfluss des Sonnenlichts wird es zersetzt, und in ein Gemenge von Chlorammonium mit Kohlenplatin verwandelt. Dieselbe Zersetzung erleidet es in seiner Lösung in Wasser durch Verdunsten. Die Lö-

sung in Alkohol kann zur Trockne verdunstet werden, ohne bemerkenswerthe Zersetzung, aber der Rückstand zeigt keine Zeichen von Krystallisation. Bei der trocknen Destillation liefert es Salzsäure und Salmiak, und Kohlenplatin bleibt zurück. Kali entwickelt beim Kochen daraus Ammoniak.

Zeise hat alle diese Salze mit grosser Genauigkeit analysirt und die Uebereinstimmung der Zusammensetzung mit den im Vorhergehenden für jedes einzelne Salz mitgetheilten Ansichten nachgewiesen; allein das Hauptresultat wurde doch durch die Analyse des Kaliumsalzes erhalten, welche gab:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kalium | 10,610 | 1 | 10,5584 |
| Platin | 52,919 | 2 | 53,1572 |
| Chlor | 28,640 | 6 | 28,6193 |
| Kohlenstoff | 6,400 | 4 | 6,5893 |
| Wasserstoff | 1,071 | 8 | 1,0758 |

Die Bestandtheile lassen sich auf folgende Weise zusammenpaaren:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Atom Chlorkalium | = | K | + 2Cl | |
| 2 Atome Platinchlorür | = | | 2Pt + 4Cl | |
| 2 Doppel-Atome Elayl | = | | | 4C + 8H |
| 1 Atom Tripelsalz | = | K + 2Pt + 6Cl + 4C + 8H | | |

Wenn aus der Lösung dieses Salzes das Chlorkalium durch Platinchlorid gefällt wird, so bleiben 2 Atome Platinchlorür vereinigt mit 2 Doppelatomen Elayl übrig, d. h. das Elaylplatinchlorür besteht aus 1 Atom Platinchlorür und ein Doppelatom Elayl.

Zeise's Ansicht von der Zusammensetzung war vorzugsweise die, dass er das einfache Salz als eine Verbindung von 1 Atom Aetherol und 2 At. Platinchlorür betrachtete; daher er diese Salze Aetherinplatinsalze nannte. (Der Name Aetherin wird, wie oben erwähnt wurde, von mehreren Chemikern für Aetherol gebraucht).

Nach Zeise's erster analytischer Untersuchung dieser Körper, suchte Liebig verschiedene Abweichungen in seinen Resultaten dadurch auszugleichen, dass er annahm, der Körper, womit das Platinsalz in den Tripelverbindungen verbunden ist, sei Aethyloxyd, was aber voraussetzte, dass in

dem analysirten Salz 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff mehr enthalten sein müssten, als das angeführte Resultat angibt. Zeise nahm dann die Untersuchung noch ein Mal auf, um zu sehen, ob ein solcher Irrthum begangen worden sei, und erhielt dabei dasselbe Resultat, wie vorher, so wie er auch zeigte, dass, obgleich das Atomgewicht des Tripelsalzes sehr hoch ist, die Zulage von 1 Atomgewicht Wasser doch einen so grossen Unterschied in der Menge von Platin und Chlorkalium, die bei der Analyse erhalten werden, bewirkt, dass dieser Unterschied bedeutend das übersteigt, was man als unvermeidliche Beobachtungsfehler betrachten kann. Dies veranlasste von Seiten Liebig's eine neue Kritik von Zeise's Analyse, wobei ersterer bemerkte, dass Zeise $^{21}/_{100,000}$ Chlor zuviel und $^{48}/_{100,000}$ Wasserstoff zu wenig erhalten habe, während doch die analytische Methode von der Art sei, dass man beim Chlor Verlust, und beim Wasserstoff einen Ueberschuss bekommen müsse. Wiewohl die angemerkten Quantitäten weit unter dem sind, was man bei weniger schwierigen Analysen als nicht tadelnswerthe Beobachtungsfehler betrachtet, so hat doch Liebig darum eine andere Ansicht von der Zusammensetzung wahrscheinlich zu machen gesucht, nemlich die, dass das Tripelsalz eine früher unbekannte Chlorverbindung des Platins enthalte, deren Zusammensetzung mit Pt €l ausgedrückt werden kann, d. h. die aus 1 Aequivalent Chlor und 2 Aequivalenten Platin besteht, und dass diese mit 1 Atom Acetylchlorid verbunden sei = Pt €l + $^{4}_{6}$A €l, welches sich dann mit Chlorkalium zum Doppelsalz verbinde. Nach dieser Ansicht besteht das Salz in 100 Theilen aus

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kalium | 1 | 10,586 |
| Platin | 2 | 53,300 |
| Chlor | 6 | 28,696 |
| Kohlenstoff | 4 | 6,607 |
| Wasserstoff | 6 | 0,809 |

und es ist gewiss, dass das analytische Resultat davon nicht mehr abweicht, als mit zulässigen Beobachtungsfehlern vereinbar ist. Der hauptsächlichste Unterschied fällt auf den Wasserstoffgehalt, welcher in dem nach Liebig's Ansicht berechneten Resultat nur ¾ von dem beträgt was die Ana-

lyse gegeben hat und was Zeise's Berechnung voraussetzt. Diese Berechnung setzt jedoch dabei in Zeise's Analyse einen Verlust von nahe ½ Procent Platin voraus, der wohl nicht zu vermuthen ist.

Liebig's Ansicht hat zwei Abweichungen, nemlich in dem Platinsalz und in dem Kohlenwasserstoff. Diese können von einander ganz unabhängig sein, das gewöhnliche Platinchlorür kann mit Acetyl, anstatt mit Elayl, verbunden sein, und das Salz kann Elayl enthalten und dennoch von der supponirten neuen Verbindung zwischen Platin und Chlor ausgemacht werden. Ob das Salz Acetyl enthalte, kann wahrscheinlich mit Sicherheit aus der Analyse bestimmt werden. Wir haben jedoch gesehen, dass es aus mehreren Umständen wahrscheinlicher ist, dass es Elayl enthalte. In Rücksicht auf den möglichen Zustand des Platinsalzes hat Liebig zu zeigen gesucht, dass eine solche Verbindung in einem farblosen Salze von Platin enthalten sein könnte, welches hervorgebracht wird, wenn man salpetersäurefreies Platinchlorid in Wasser auflöst, die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, dann mit Ammoniak vermischt, den dabei gefällten Platinsalmiak abfiltrirt, und die Flüssigkeit in einem bedeckten Gefäss 6 bis 8 Stunden stehen lässt; die Flüssigkeit wird darauf gekocht, so dass sie farblos wird. Alkohol fällt alsdann ein schneeweisses, krystallinisches, in Wasser lösliches Salz, welches Liebig für eine solche Verbindung hält. Die Lösung des Salzes in Wasser gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag, der nicht wie Chlorsilber aussieht. Dieses interessante Salz, welches vielleicht auch schwefelsaures oder schwefligsaures Ammoniak enthält, ist bis jetzt nicht weiter untersucht, und gibt also keinen Grund zu einer Bestätigung der angeführten Ansicht, so weit für den Augenblick unsere Kenntnisse gediehen sind.

### Alkohol mit Alkali-Metallen und Alkali.

Ueber die Einwirkung der alkalischen Metalle auf wasserfreien Alkohol sind von Liebig und von Guerin-Vary Versuche angestellt worden, aber mit sehr verschiedenen Resultaten.

Liebig gibt an, dass Kalium und Natrium sich in wasserfreiem Alkohol bei + 50° unter lebhafter Entwickelung

von reinem Wasserstoffgas oxydiren. Jedes Atomgewicht Kalium, welches oxydirt wird, entzieht dem Alkohol die Bestandtheile von 1 Atom Wasser, worauf Aethyloxyd zurückbleibt, welches sich mit dem wasserfreien Kali vereinigt, so dass von 1 Atom Kalium und 1 Doppelatom Alkohol 2 At. Wasserstoffgas und 1 At. Aethyloxydkali entstehen. Die neue Verbindung löst sich in dem Alkohol auf, der allmälig davon gesättigt wird, und bei fortgesetzter Bildung von Aethyloxydkali schiesst dieses daraus allmälig in grossen, durchsichtigen Krystallen an, (Aethyloxyd-Natron bildet grosse Blätter), und lässt man die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie ganz und gar zu einer Masse von Krystallen. Diese Krystalle können im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet und dann verwahrt werden, wenn der Zutritt von Feuchtigkeit und Kohlensäure verhindert wird. Sie vertragen + 80° ohne zersetzt zu werden. Wie sie sich in höherer Temperatur verhalten, ist nicht angegeben. Mit Wasser verwandeln sie sich in Kalihydrat, und das Aethyloxyd durch Aufnahme von Wasser in Alkohol, der abdestillirt werden kann. Dabei wird nichts anderes erhalten, als Kalihydrat und Alkohol. Wie das trockne Aethyloxydkali sich gegen trocknes Kohlensäuregas verhält, ist nicht untersucht. Man sollte vermuthen, dass dabei die Bildung von kohlensaurem Aethyloxydkali stattfinden müsse. — Dies ist das erste bis jetzt bekannte Beispiel der Bildung des Aethyloxyds durch chemische Verwandtschaft. Die erhaltene Verbindung ist proportional mit Schwefelaethylkalium, und wird vielleicht durch den Einfluss von Schwefelwasserstoff in dasselbe verwandelt.

Guerin-Vary's Versuche können in Folgendem zusammengefasst werden: In einer tubulirten Retorte, die in kaltes Wasser eingesenkt und an eine tubulirte Vorlage gekittet war, goss er 60 Grammen wasserfreien Alkohol, warf dann eine kleine Kugel Kalium hinein, und verschloss sie mit dem Stöpsel. Das Kalium wurde unter Gasentwickelung oxydirt; wenn die Kugel verschwunden war, setzte er eine andere hinzu und fuhr damit fort, bis auf neuen Zusatz kein Wasserstoffgas mehr entwickelt wurde. Dann erwärmte er die aus dem Wasser genommene Retorte gelinde, und warf aufs Neue Kalium hinein, bis auch jetzt kein Wasserstoff-

gas mehr entwickelt wurde. Die Wärme trieb er nicht höher als + 100°, weil sonst das Gemisch sich erst gelb, und dann bräunlich färbte. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisirte Kalihydrat in farblosen, zweiflächig zugespitzten Krystallen, wodurch die Masse zuletzt wie erstarrt aussah. Er verdünnte sie dann mit ihrem doppelten Volum Wasser und sättigte darin das Kali durch eingeleitetes Kohlensäuregas bis zum Bicarbonat, darauf destillirte er einen Theil davon ab, und sättigte diesen mit Chlorcalcium, wodurch sich eine Flüssigkeit absonderte, die durch Destillation in 2 verschiedene getrennt werden konnte, wovon die eine flüchtiger als die andere war. Die flüchtigere von diesen ist farbenlos, besitzt einen durchdringenden Geruch, aber einen weniger scharfen Geschmack als Alkohol. Ihr specif. Gewicht war bei + 23°,5 = 0,79952. Sie kochte bei + 79° und einem Druck von 0m,758, und erstarrte nicht bei — 20°. Sie brennt wie Alkohol. Die Mittelzahl von 3 übereinstimmenden Analysen, deren Zahlenwerthe jedoch nicht angegeben sind, gibt ihre Zusammensetzung = $C^{11}H^{34}O^{6}$, was 3 At. Alkohol vorstellen würde, von welchen das eine 1 At. Kohlenwasserstoff verloren hat; denn 3 Atome Alkohol sind = $(C^{4}H^{12}O^{2})+3 = C^{12}H^{36}O^{6}$, wird hiervon 1 At. Kohlenstoff und 1 Doppelatom Wasserstoff abgezogen, so bleibt die angegebene Formel übrig. Die weniger flüchtige Flüssigkeit wurde in geringerer Menge erhalten; sie besass einen brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sie mischte sich mit Wasser und Alkohol, wurde aber nicht weiter untersucht. Keine dieser Flüssigkeiten glich dem Aether.

Bei der Beurtheilung dieser Versuche erscheint es ganz klar, dass das was Guerin-Vary für Hydrat gehalten hat, eigentlich die krystallisirte Verbindung ist, von der Liebig anführt, dass sie Aethyloxydkali sei. Man sollte dann vermuthen, dass Guerin-Vary's flüchtigere Verbindung ganz einfach kohlensaures Aethyloxyd wäre, aber weder specif. Gewicht, Siedepunkt, noch Zusammensetzung näheren sich nicht einmal denen des kohlensauren Aethyloxyds; ihre Identität kann also nicht vermuthet werden. Wie diese verschiedenen Resultate auszugleichen sind, muss die Zukunft aufklären.

Ueber die Einwirkung von Kali auf Alkohol sind zwar

mehrere Versuche angestellt worden, sie haben aber nicht zu einer solchen genaueren Kenntniss über die Vertheilung der Bestandtheile geführt, wie wir es bei den Producten von der Einwirkung von Sauerstoff und Salzbildern zu wissen glauben. Bei der Reinigung des kaustischen Kalis durch Auflösung in Alkohol führte ich an, (Th. II. S. 300) dass eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in Alkohol braun wird, und nach Verdunstung bis zu einem gewissen Grade unter fortgesetzter Erhitzung auf einmal an der Oberfläche verkohlt werde, indem sich diese mit einer Kohlenrinde bedecke, unter welcher farblose Alkalilösung *fliesst.* Diese Kohlenbildung findet nach Liebig nicht statt, wenn die Lösung vorher mit Wasser verdünnt und dann der Alkohol abdestillirt wird. Liebig erklärt dies daraus, dass Aethyloxydkali gebildet worden sei, welches ohne Zusatz von Wasser das Aethyloxyd nicht eher fahren lasse, als bei einer Temperatur, worin es mit Zurücklassung von Kohle zerstört würde, und als Stütze für diese Vermuthung führt er an, dass, wenn man sich der wasserfreien Kalkerde zur Darstellung von wasserfreiem Alkohol bediene, man durch einen Ueberschuss von Kalkerde die Hälfte des Alkohols verlieren könne, der mit der Base in chemischer Verbindung zurückbleibe, welche letztere sich noch nicht bei + 130° zersetzen lasse, aus der aber der Alkohol unverändert wieder erhalten werde, wenn sie mit Wasser angerührt und darauf destillirt werde. Die Beschaffenheit dieser Verbindung ist im Uebrigen nicht untersucht worden, und es ist unbekannt, ob sie aus Kalkerde und Alkohol oder Aethyloxyd bestehe. Das erstere ist wegen des später anzuführenden Verhaltens von Holzalkohol zur Baryterde nicht unwahrscheinlich.

Wenn Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wird, so bekommt man eine farbenlose Auflösung, die nach einiger Zeit gelb und endlich dunkelbraun wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Veränderung zum Theil auf dem Einfluss der Luft beruht, wobei Aldehyd gebildet wird und dadurch dann aus diesem der braune harzartige Körper, das Aldehydharz, (S. 330) entsteht, welches aus der Lösung nach dem Sättigen mit einer Säure durch Wasser ausgefällt werden kann. Eine bestimmte Vergleichung zwischen dem Aldehydharz und dem aus Alkohol ist jedoch noch nicht angestellt worden. Zu-

gleich mit dem Harze werden auch Essigsäure, Ameisensäure und vermuthlich auch Huminsäure, die vielleicht Ursache der Färbung ist, gebildet.

Nachdem wir nun die Producte der Weingährung durchgegangen haben, kommen wir zu deren fortschreitender Veränderung durch saure Gährung.

### 2. Essiggährung.

Wird eine spirituöse Flüssigkeit nach beendigter Weingährung, bei einer Temperatur über + 18° dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so wird sie wieder unklar von schleimigen Flocken, die sich darin absetzen, es wird Sauerstoff aus der Luft aufgesogen, öfters auch etwas Kohlensäure entwickelt, die Temperatur in der Flüssigkeit erhöht sich, und die Flüssigkeit wird sauer, indem sich auf Kosten des Alkohols Essigsäure bildet. Die Theorie von diesem Vorgang ist sehr einfach. Ein Doppelatom Alkohol und 4 Atome Sauerstoff bringen 1 Atom Essigsäure und 3 Atome Wasser hervor, wie folgende Vergleichung zeigt:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Atome Alkohol | = | 4C + 12H + 2O |
| 4 Atome Sauerstoff | = | 4O |
| | = | 4C + 12H + 6O |
| 1 Atom Essigsäure | = | 4C + 6H + 3O |
| 3 Atome Wasser | = | 6H + 3O |
| | = | 4C + 12H + 6O |

Aber dieses ist das Endresultat des Processes. Bis so weit geht er nicht auf ein Mal vor sich. Liebig hat gezeigt, dass wenn die Oxydation bei unzureichendem Zutritt von Sauerstoff statt findet, bestimmt nachzuweisen ist, dass diese Oxydation in der Art vor sich geht, dass zuerst 1 Doppelatom Alkohol 4 Atome Wasserstoff verliert, welches zu Wasser oxydirt wird, dass dabei Aldehyd, $C^4H^8O^2$ entsteht, und dass hierauf dieses unter Aufnahme von 2 Atomen Sauerstoff zu 1 Atom Essigsäure und 1 Atom Wasser oxydirt wird; vielleicht geht auch dieses nicht auf ein Mal vor sich, sondern vielleicht bildet sich zuerst essige Säure und dann Essigsäure. Entzieht man einer in Essiggährung begriffenen Flüssigkeit eine Zeitlang den hinreichenden Zutritt frisch erneuerter Luft und destillirt dann etwa 1/16 ab, so findet man

in dieser abdestillirten Portion Aldehyd. Vermischt man davon eine kleine Menge in einem Glasrohr mit kaustischem Kali, so wird die Flüssigkeit gelb, zuletzt braun und lässt auf Zusatz von Salzsäure Aldehydharz fallen; oder wird das Destillat mit ein wenig kaustischem Ammoniak und darauf mit einigen Tropfen salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erhitzt, so wird Silber reducirt, welches als ein glänzender Spiegel die innere Seite des Rohrs bedeckt, während der Aldehyd sich zu Essigsäure oxydirt.

Aeltere Chemiker, welche die Essiggährung untersuchten, besonders de Saussure, fanden dabei eine gleichzeitige Entwickelung von Kohlensäuregas; aber dieses war immer eine Folge davon, dass sie die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure nicht anders, als durch Versuche mit Flüssigkeiten, die sich in Weingährung befanden, untersuchen konnten, und daher stets noch die letztere abnehmend fortfuhr, während die Essigsäurebildung in vollem Gange war.

Die Verwandlung des Alkohols in Essigsäure auf Kosten der Luft würde ein sehr einfacher Oxydationsprocess sein, ähnlich dem des Phosphors, wenn der Alkohol für sich oder mit Wasser vermischt sich auf Kosten der Luft oxydirte; aber dies geschieht nicht, dazu bedarf es eines Ferments, d. h. eines mit katalytischer Kraft begabten Körpers, der durch seine Gegenwart das Verwandtschaftsspiel in Wirksamkeit setzt. Ein solches Ferment ist fein vertheiltes Platin, und eine gewisse Modification von Pflanzeneiweiss, besonders das aus gewissen Wurzeln, besitzt diese Eigenschaft im hohen Grade. Die Eigenschaft des fein vertheilten Platins, den Alkohol in Essigsäure zu verwandeln, habe ich schon vorher angeführt. Folgender Versuch zeigt die Bildung der Essigsäure auf eine einfache Weise. Man nimmt fein zertheiltes Platin, wozu man das anwenden kann, welches durch Zink aus einer Platinlösung gefällt ist, oder das, welches nach dem Zusammenschmelzen von 1 Theil Platinerz mit 6 Theilen Zink beim Auflösen in Schwefelsäure zurückbleibt und nachher mit Salpetersäure ausgekocht worden ist. Nachdem dieser Rückstand auf einem Filtrum mit Wasser wohl ausgewaschen ist, begiesst man ihn zur Verdrängung des Wassers mit Alkohol, oder befeuchtet ihn nach dem Trocknen direct mit demselben, wobei er jedoch leicht glühend

glühend wird. Dieses Platin verbreitet nun einen starken Geruch nach Essigsäure. Auf eine Theetasse mit ebenem Boden stellt man nun eine mit Alkohol gefüllte, kleine Glasglocke, auf die Weise, dass die Tasse zuerst auf die Glocke gelegt und dann damit umgekehrt wird; hierauf wird ein dicker Platindraht unter den Rand derselben geschoben. Rund um das Alkoholgefäss wird dann das Platin auf der Schale ausgebreitet und darüber eine grössere tubulirte Glasglocke auf eine Unterlage von Glas oder Porcellan gestellt. Der Tubulus der Glocke wird mit Papier bedeckt. Der von dem Platinpulver eingesogene Alkohol wird nun da, wo er in Berührung mit dem Platin von der Luft getroffen wird, unaufhörlich oxydirt zu ${}_{6}^{4}\ddot{\bar{A}} + 3\dot{H}$, die von der dabei entstehenden Wärme verflüchtigt und auf der inneren Seite der Glasglocke wieder verdichtet wird und auf die Unterlage niederfliesst. In dem Grade, als das Platinpulver trocken zu werden anfängt, saugt es aus dem umgekehrten Gefäss neuen Alkohol ein, indem da, wo der Platindraht untergeschoben ist, Luft in dasselbe eindringt und diese den Raum des Alkohols in dem Maasse ersetzt, als dieser von dem Platinpulver daraus ausgesogen wird. Der Process fährt so fort, so lange noch Alkohol vorhanden ist. Ist bei dieser Gelegenheit die Glocke zu sehr verschlossen, so dass die Luft nicht hinreichend gewechselt werden kann, so bekommt man neben Essigsäure auch Aldehyd, essige Säure, neutrales und basisches essigsaures Aethyloxyd, wie bereits beim Acetal S. 239 angeführt wurde. Daher thut man am Besten, den Versuch so einzurichten, dass die Luft stark gewechselt werden kann, ohne Rücksicht auf den Verlust von flüchtigeren Producten, der dadurch verursacht wird.

In Flüssigkeiten, die der Weingährung unterworfen gewesen sind, z. B. Wein und Bier, dient ein Theil desselben Körpers, welcher die Weingährung bewirkt hat, zur Beförderung der Oxydation des Alkohols zu Essig. Ist dieser vollkommen abgeschieden, so wird die spirituöse Flüssigkeit nicht sauer, ist er es aber nicht, so fängt sie bald an sauer zu werden, so bald ihre Oberfläche von der Luft berührt wird. Daher kommt es, dass starke Weine, aus denen ein reichlicherer Gehalt an Alkohol diesen Bestandtheil ausge-

fällt hat, nicht sauer werden, was dagegen mit schwächeren geschieht. Stellt man z. B. eine zur Hälfte gefüllte Bouteille Xeres-Wein neben eine auf gleiche Weise halbgefüllte Bouteille französischen Weins, verkorkt sie beide und lässt sie so im Sommer eine Woche lang stehen, so ist der Xeres-Wein noch eben so gut, der französische Wein aber durch Essigsäure ganz sauer.

Obgleich Alkohol die Substanz ist, welche hauptsächlich als Material zur Essiggährung dient, so können doch auch noch mehrere Pflanzenstoffe, ohne vorhergegangene merkbare Weingährung, in Essiggährung übergehen, und darunter sind einige, von denen man nicht weiss, dass sie Alkohol bilden können, wie z. B. Gummi, dessen verdünnte Auflösung in Wasser nach und nach sauer wird. Dagegen kann Zucker, durch Zusatz von gewissen Gährungsstoffen, direct zu Essigsäure gähren. Ein solcher ist z. B. das Pflanzeneiweiss, welches durch Essigsäure aus dem ausgepressten Saft von Erdäpfeln und Runkelrüben gefällt wird (vergl. Bd. VII. 349.). Nachdem einmal die Bildung von Essigsäure in einer gährenden Flüssigkeit angefangen hat, trägt sie auf eine ausgezeichnete Art zur Beschleunigung der sauren Gährung bei. Deshalb müssen die Gefässe in den Brauereien und Brennereien vor jeder neuen Gährungsoperation mit grosser Sorgfalt von der während der letzten Gährung eingesogenen Säure gereinigt werden. Geschähe dieses nicht, so würde die neue Masse während der Weingährung fast eben so schnell, als sich Alkohol bildet, sauer werden. Die Essigsäure ist demnach selbst ein Gährungsmittel für die Essiggährung, und diese Eigenschaft hat auch sauer gewordene Hefe, Sauerteig, saures Brod, mit einem Wort das Ferment für die Weingährung, nachdem darin die Essiggährung einmal angefangen hat. Als ein diese Gährung beförderndes Mittel führt man auch eine schleimige Substanz, die sogenannte Essigmutter, an; aber in ihrem reinen Zustand fehlt derselben alles Vermögen, Gährung zu erregen, die nur durch die von ihr gewöhnlich eingesogene oder umschlossene Essigsäure entsteht.

*Essig.* Die sauer gewordene Flüssigkeit wird Essig genannt. Der Essig wird aus verschiedenem Material bereitet, und derselbe daher von verschiedenen Eigenschaften

und Anwendbarkeit erhalten. Den besten erhält man von Wein, den man sauer werden lässt; er wird Weinessig genannt. Einen eben so guten erhält man von Branntwein, indem man denselben mit dem 6- bis 8fachen Volum Wasser vermischt, etwas Zucker darin auflöst und vermittelst gewöhnlicher Hefe in Gährung versetzt. Ein anderer Essig wird von einem Decoct von einer geringeren Sorte Rosinen bereitet, welches man zuerst in Weingährung versetzt und darauf sauer werden lässt. In den Haushaltungen wird öfters sogenannter Bieressig aus Würze bereitet, die man nach vorhergegangener Weingährung sich säuern lässt. Zu allen diesen wird als Säuerungsmittel Sauerteig, in Essig gekochtes Brod, Weinstein u. a. gesetzt; und die Stoffe betreffend, welche darin noch ausser der Essigsäure enthalten sind, so verweise ich auf die schon abgehandelten gegohrenen, spirituösen Flüssigkeiten, die aus denselben Materialien gewonnen werden.

Die beiden Hauptumstände, welche bei der Essiggewinnung zu beobachten sind, wenn die Essiggährung rasch und vollständig vor sich gehen soll, sind die Temperatur und der Zutritt der Luft, der aber so beschaffen sein muss, dass dadurch nicht zu viel durch Verdunstung verloren geht. + 30° bis + 35° ist der Wärmegrad, bei welchem die Essiggährung am besten vor sich geht. Je grösser die Oberfläche der gährenden Flüssigkeit ist, um so mehr wird sie von der Luft getroffen, und um so schneller wird sie sauer. Findet aber ein zu freier Luftwechsel statt, so dunstet in dieser hohen Temperatur so bedeutend viel von der Flüssigkeit ab, dass dadurch ein bemerklicher Verlust verursacht wird. In der Gegend von Orleans in Frankreich wird, nach Thénard, sehr viel Weinessig auf die Art bereitet, dass Fässer von 300 Quart bis zu ¼ mit kochendheissem Essig gefüllt werden, und dieser darin, wenn das Fass neu ist, eine Woche lang gelassen wird, worauf jeden 7ten Tag 8 Quart jungen Weins zugesetzt werden, bis das Fass beinahe voll geworden ist. Die Fässer werden, mit ihren offenen, 3 Zoll weiten Spundlöchern, so dicht wie möglich in einem Raum neben einander gelegt, der im Winter bis ungefähr + 20° geheizt werden kann; 14 Tage nach dem letzten Zusatz ist der Essig fertig. Es wird hierauf nur die Hälfte des Essigs

abgezapft und die zurückbleibende Hälfte wieder jeden 7ten Tag, wie vorher, mit 8 Quart Wein vermischt. — Ein Engländer, John Ham, hat neuerlich ein Patent auf eine bedeutend raschere Essiggewinnung genommen, die er durch Vergrösserung der Oberfläche bewirkt, indem er die sich säuernde Flüssigkeit über in Fässern eingeschlossene Reisbündel fliessen lässt. Die Fässer sind in ihrer oberen *Hälfte* mit Reisbündeln gefüllt, von welchen die Flüssigkeit in Tropfen in die untere Hälfte hinabfällt, von wo sie wieder *unaufhörlich* ausgepumpt und auf die Reisbündel zurück gebracht wird. In 14 bis 20 Tagen wird sie sauer, besonders wenn *die Luft* in dem Fass so oft umgewechselt wird, als ein Licht darin verlischt, zu welchem Endzweck es an den Seiten *mit Löchern* versehen ist, die man verschliessen und öffnen kann. Die Temperatur muss + 30°, und am besten bis + 38° sein. Dieses Verfahren ist in Deutschland sehr wesentlich verbessert worden. Man lässt die zu säuernde Flüssigkeit durch ein mit Hobelspähnen gefülltes und mit Luftlöchern versehenes, hohes Fass fliessen, wodurch sie gewissermasen gänzlich in Oberfläche verwandelt wird und die Absorption des Sauerstoffs der Luft mit solcher Schnelligkeit statt findet, dass sich die Temperatur im Innern des Fasses auf + 30° erhält, und die Flüssigkeit unten als Essig ausfliesst. Die Hobelspähne werden, zur Einleitung der Säuerung, zuvor mit starkem Essig getränkt. Zu dieser Essigbereitung wendet man gewöhnlichen Branntwein an, mit so viel Wasser verdünnt, dass darin auf 1 Th. Alkohol etwa 9 Th. Wasser enthalten sind, also z. B. Branntwein von 50 Procent mit 3½ bis 4 Th. Wasser vermischt, und versetzt mit Substanzen, die ein Gährungsmittel enthalten, z. B. mit Runkelrüben- oder Erdäpfel-Saft, mit schwachem Bier, Bierwürze, Rohrzucker u. s. w. Um ganz sicher zu sein, dass in dem so erhaltenen Essig nicht noch unoxydirter Alkohol enthalten sei, lässt man ihn gewöhnlich noch einmal durch das mit Hobelspähnen gefüllte Fass hindurchgehen. Es ist sehr möglich, dass die Holzart selbst, aus der die Hobelspähne gemacht sind, noch auf andere Weise einen befördernden Einfluss ausübe, als durch Vergrösserung der Oberfläche, und dass also hierbei gewisse Holzarten wirksamer sind, als andere. In Deutschland wird vorzüglich Weissbuchenholz



dazu genommen. Das Holz von Pinusarten taugt nichts, weil es den Essig verdirbt durch den Harzgeschmack, den es demselben ertheilt.

Bei dieser Operation ist es ein nothwendiger Umstand, genau darauf zu achten, dass der Luftwechsel hinreichend ist. Ist er zu schwach, so bildet sich viel Aldehyd, welcher mit dem Luftstrom wegdunstet, und daraus entsteht der lange unerklärt gewesene Umstand, dass der Essig mit der Zeit nicht die Säure bekomme, die er erhalten müsste, wenn die Operation langsamer gegangen wäre. Der Essigfabrikant findet leicht, ob dieser Umstand stattfindet, wenn er eine Probe von dem durchgehenden Essig destillirt, und wenn $^1/_{16}$ übergegangen ist, das Destillat prüft, ob es mit Kali braun wird, woraus sich nemlich die Gegenwart von Aldehyd durch die Bildung von Aldehydharz zu erkennen gibt. Ist dagegen der Luftwechsel stärker, als nöthig, so wird das Gefäss im Innern abgekühlt, auch geht durch Verdunstung mehr Essig verloren, als dürfte, was bei dem gewöhnlichen Gange der Operation ungefähr $^1/_{15}$ beträgt.

Um Essig zum Hausbedarf zu bereiten, lässt man eine spirituöse Flüssigkeit auf einem Fass von 60 bis 80 Quart sauer werden, nimmt dann nach Bedarf, z. B. $^1/_6$ ab, und füllt mit derselben spirituösen, noch nicht sauer gewordenen Flüssigkeit wieder auf, die dann wieder sauer wird, bis der abgezapfte Essig verbraucht worden ist, auf welche Art man also eine beständig fortfahrende Essigproduction hat. — Die Bereitung des Bieressigs auf dem Lande geschieht gewöhnlich in einer hölzernen Butte mit aufgelegtem und verklebtem Deckel an einem warmen Orte, wie z. B. auf einem Stubenofen, und ist in 5 bis 6 Wochen beendigt. Es könnte scheinen, als sei der Zutritt der Luft hierbei nicht nöthig; aber sowohl die Poren des Holzes, als auch die Verklebung lassen einen Luftwechsel zu, und verhindern aber dabei bedeutend die Verdunstung.

In den Essigfabriken sammelt sich eine eigene Art von Fliegen, *Musca cellaris*, in grosser Menge an, und in dem Essig selbst entsteht ein eigenes Infusionsthier, der sogenannte Essigal, *Vibrio aceti*, den man oft schon mit blossen Augen sehen kann. Diese Thiere müssen getödtet werden, was da-

durch geschieht, dass man den Essig durch eine spiralförmig gewundene Röhre von Zinn leitet, welche mit Wasser von + 90° bis 100° umgeben ist. Die Essigale werden durch die Hitze getödtet und der Essig darauf durch Seihen geklärt; nachher zeigen sich diese Infusionsthiere nicht wieder darin. Im Kleinen erhitzt man den Essig in Krügen oder Flaschen, die man in einen Topf voll Wasser stellt und darin bis zum Kochen des Wassers lässt.

Wird Essig in Gefässen aufbewahrt, worin er mit Luft in Berührung kommt, die sich umwechseln kann, so wird er unklar, und es sammelt sich darin nach und nach eine gallertartige, zusammenhängende Masse, die sich schlüpfrig, aufgequollen anfühlt, und aus welcher man die darin enthaltene Flüssigkeit nicht auspressen kann. Diese Masse wird Essigmutter genannt, aus dem unrichtigen Grund, weil man ihr das Vermögen zuschrieb, Essiggährung bewirken zu können. In der grössten Menge findet man sie in den Fässern, worin sich der Essig durch Gährung bildet, so wie auch in den Gefässen, die in den Kaufläden unter die Zapffässer zum Auffangen des verschütteten Essigs gestellt werden, wo sie oft das ganze Gefäss anfüllt. Sie ist in feuchtem Zustand ganz durchsichtig und schleimig, enthält viel eingesogenen Essig, der sich nur mit grosser Schwierigkeit ausdrücken lässt, und trocknet nach und nach zu einer durchsichtigen, gelblichen, einer thierischen Membran ganz ähnlichen Haut ein, die aber bei der trocknen Destillation kein Ammoniak gibt. In Wasser, und vorzüglich in Essig schwillt sie wieder fast zu ihrem ersten Volum auf. Von anhängendem Essig befreit, ist sie ganz geschmacklos. Sie wird auf Kosten der Bestandtheile der Essigsäure gebildet, und der Essig wird um so schwacher, je mehr sich davon in demselben absetzt. Sie ist gewissermassen das Product von der Fäulniss des Essigs. In sehr concentrirtem Essig bildet sie sich nicht, dagegen aber um so leichter, je schwächer der Essig ist. Zuweilen findet man diese schleimige Masse in sehr schwachem Brantwein, der lange aufbewahrt worden war, abgesetzt, vermuthlich unmittelbar aus den Bestandtheilen des Alkohols gebildet, bevor die Zwischengrade der Essigbildung in dem Brantewein bemerkbar werden konnten.

Der im Handel vorkommende Essig ist immer von un-

gleichem Essigsäure-Gehalt. Aus seinem specif. Gewicht lässt sich in dieser Hinsicht nichts schliessen, weil die anderen Bestandtheile der Flüssigkeit zur Vermehrung desselben beitragen und die Essigsäure wenig schwerer als Wasser ist. Zur Prüfung der Stärke des Essigs bleibt daher kein anderer Ausweg, als denselben mit Alkali zu sättigen. Einen Essig, welcher von 7 Procent seines Gewichts wasserfreien kohlensauren Kali's gesättigt wird, hält man für gut, und für mittelmässig eine Essigsorte, die nur von 5½ bis 6 Procent von diesem Salze gesättigt wird. Es ist inzwischen nicht leicht, scharf zu bestimmen, wieviel kohlensaures Kali genau von einem gegebenen Gewicht Essig gesättigt wird. Diese Probe macht man am einfachsten in einer graduirten Glasröhre; man giesst in dieselbe ein gewisses Maass von flüssigem, kaustischem Ammoniak, von bekanntem specif. Gewicht und Alkaligehalt, welches mit so viel Lackmus versetzt ist, dass es vollkommen blau geworden ist; man setzt nun den Essig in kleinen Antheilen nach und nach zu, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in die rothe übergeht. Die Graduirung der Röhre zeigt dann das Volum von verbrauchtem Essig, und die Menge des gesättigten Ammoniaks, die Quantität von Essigsäure, welches in diesem Volum enthalten war. — Ein schwacher Essig kann durch Gefrieren verstärkt werden, indem dabei das Wasser zu Eis wird, und eine concentrirtere Flüssigkeit ungefroren bleibt und abgezapft werden kann. Der gefrorene Theil enthält indessen noch Essigsäure. Am besten geht man so zu Werke, dass man den Essig von oben an gefrieren lässt und die gefrorene Rinde von Zeit zu Zeit wegnimmt.

Zuweilen wird der Essig mit Mineralsäuren verfälscht. Diesen Betrug kann man indessen schon durch den Geschmack und an einem eigenen Gefühl an den Zähnen, wie es durch diese Säuren bewirkt wird, entdecken. Schwefelsäure entdeckt man vermittelst eines Barytsalzes, womit solcher Essig einen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag giebt; Salpetersäure durch einige Tropfen Indigblau-Schwefelsäure, welche dadurch sogleich ihre blaue Farbe verliert und gelb wird; und Salzsäure durch salpetersaures Silberoxyd, womit ein in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag entsteht. Hierbei ist zu bemerken, dass der Essig nicht selten Weinstein

enthält; aber der dadurch mit Baryt- oder Silbersalzen gebildete Niederschlag wird von Säuren aufgelöst. Nach Kühn wird jeder Essig, der selbst nur sehr geringe Mengen von Mineralsäuren enthält, durch eine Auflösung von Brechweinstein getrübt. — Auch soll der Essig zuweilen mit scharfen Pflanzenstoffen, wie *Capsicum annuum*, *Daphne Mezereum*, *Rad. Pyrethri* u. dgl., verfälscht werden; wird solcher Essig mit Alkali genau gesättigt, so erkennt man sogleich den scharfen Geschmack von solchen fremden Beimischungen.

Um den Essig von den fremden Stoffen zu befreien, welche er noch ausser Essigsäure enthält, wird er in kupfernen Gefässen mit zinnerner Kühlgeräthschaft der Destillation unterworfen. Da die Essigsäure weniger flüchtig ist, als das Wasser, so geht anfangs fast nur dieses über. Von dem zuerst übergehenden bewahrt man ungefähr ¼ vom Volum des Essigs nicht auf, und von dem darauf kommenden fängt man so lange auf, als es noch nicht brenzlich wird. Gegen das Ende der Operation bleibt eine sehr saure, extractförmige Masse (*Sapo aceti*) zurück, welche leicht brenzlich wird *). Um diess zu vermeiden, schreibt man vor, den Essig in der Destillirblase mit ⅓ seines Gewichts gut ausgebrannter Laubholzkohle zu mengen. Ist das Destillat dessen ungeachtet brenzlich geworden, so lässt sich dies durch ein wenig Blutlaugenkohle wegnehmen.

Destillirter Essig ist farblos, hat aber nicht den reinen, frischen, sauren Geruch und Geschmack des undestillirten. Die Ursache davon ist, dass der Essig ein wenig Essigäther enthält, welcher zu Anfang der Destillation mit dem Wasser, welches weggegossen wird, entweicht, und ausserdem folgt dem Destillat ein eigener, noch nicht untersuchter flüchtiger Stoff, welcher hauptsächlich die Ursache des Beigeschmacks ist, und der beim Sättigen der Säure mit Alkali und Abdampfen allmälig von der Luft zerstört wird, und die Auflösung zuerst gelb und hernach braun färbt. In dieser Hinsicht verhält er sich ähnlich dem Aldehyd.

Die Essigsäure ist jedoch nicht die einzige Säure, welche

*) Bei der Bereitung des destillirten Essigs im Grossen, z. B. zum Behuf der Bleiweissfabrikation, sammelt man diese saure Masse, mischt sie mit ihrem halben Volum Wasser und destillirt sie noch einmal.

durch die Gährung gebildet wird. Die Essigsäure scheint eigentlich nur der Verwandlung des Alkohols anzugehören; wenn eine sauer werdende Flüssigkeit nicht in Weingährung übergeht, so entstehen andere Säuren. Ich habe bereits gezeigt, dass in sauer gewordenem Saft von Runkelrüben und in sauer gewordener Milch, Milchsäure enthalten ist. Eben so ist die Säure im Sauerkraute nach Liebig's Untersuchung Milchsäure. In sauer werdendem Kleister wird noch eine andere Säure gebildet, und es ist unbekannt, ob nicht auf diese Weise noch mehrere andere Säuren von verschiedenen Pflanzenstoffen gebildet werden können. In allen diesen Fällen ist es wahrscheinlich, dass die Art der Säure, welche hauptsächlich gebildet wird, von dem Körper abhängt, der dabei als Ferment katalytisch wirkt. Die Bildung der Milchsäure aus dem Zucker in dem Saft der Runkelrüben, wäre gleich leicht nach vorhergegangener Alkoholgährung erklärlich, denn von 3 Atomen Alkohol und 6 Atomen Sauerstoff aus der Luft $= C^6 H^{18} O^3 + 6O$ entsteht ein Atom Milchsäure und 4 Atome Wasser $= C^6 H^{10} O^5 + 4H^2 O$.

Diese Erklärung gründet sich auf eine vorhergehende Weingährung. Aber eine solche findet in dem Saft der Runkelrüben und der Milch entweder nicht oder nur höchst unvollkommen statt, in denen alles, was Alkohol geworden ist, wahrscheinlich in Essig übergeht. Die Bildung der Milchsäure gehört einer ganz andern Art von katalytischer Verwandlung an, die der ähnlich ist, welche bei der Verwandlung der Stärke in Stärkegummi oder Dextrin vor sich geht, und dadurch charakterisirt ist, dass dazu Weingährung nicht nöthig ist.

Wir haben in diesem Werke den Zucker als aus $C^{12} H^{20} O^{10}$ zusammengesetzt angenommen. Diese Ansicht ist nun einmal die allgemeine geworden. Aber wir haben keinen andern Grund für die Berechnung von dem, was das Gewicht von einem Atom ist, als die Bestimmung der Menge, die sich mit 1 Atom einer unorganischen Basis verbindet, und diese ist, wenn mehrere Verbindungen existiren, diejenige, welche sich vorzugsweise durch Festigkeit der Verbindung charakterisirt. Wenden wir dies auf den Zucker an, so zeigt es sich, dass seine Verbindungen mit Bleioxyd, Kalkerde, Baryterde u. s. w., bestehen z. B. aus $\dot{P}b + C^6 H^{10} O^5$, wo-

durch also das ausgedrückt wird, was 1 Atom Zucker ist, nämlich $= 2C^3H^5 + 5O$. Vergleichen wir die Zusammensetzung des Zuckerbleioxyds mit der des milchsauren Bleioxyds, so ergiebt sich, dass auch das letztere besteht aus $\dot{P}b + C^6H^{10}O^5$. Zucker und Milchsäure sind also isomerisch. Der krystallisirte Zucker besteht aus $2({}^{6}_{10}\ddot{\ddot{S}}) + \dot{H}$; durch Hinzufügung von noch einem Atom chemisch damit verbundenem Wasser entstehen 2 Atome wasserhaltiger Milchsäure $= 2({}^{6}_{10}\ddot{\ddot{L}}) + 2\dot{H}$, und diese Verwandlung geht durch den katalytischen Einfluss des Eiweisses der Runkelrüben, oder eines anderen darin enthaltenen Körpers vor, ohne dass Sauerstoff aus der Luft dazu aufgenommen zu werden braucht. Die Milchsäure, sowie auch die Gährungserscheinungen, welche ihre Bildung begleiten, ist bereits im Th. VI. S. 131 abgehandelt worden, es bleiben mir daher noch einige Worte über die Säure im Kleister zu sagen übrig.

*Kleistersäure.* In sauer gewordenem Kleister von gekochter Stärke hat Chevreul eine eigene flüchtige Säure entdeckt, welche die Ursache des unangenehmen Geruchs des Kleisters, des Geruchs neugebundener Bücher, Spielkarten u. dgl. ist. Diese Säure, welche durch den Säuerungsprozess des Kleisters in der Luft hervorgebracht zu sein scheint, ist indessen von Chevreul noch nicht so ausführlich beschrieben worden, dass ich hier etwas Näheres darüber anführen könnte. Saurer Kleister enthält dabei noch Milchsäure.

### 3. Fäulniss.

Der letzte Zustand von Gährung, oder von freiwilliger Verwandelung der Pflanzenstoffe wird Fäulniss genannt. Ihre Erscheinungen und Producte sind weit mannigfaltiger als die der vorhergehenden, aber auch weit weniger untersucht und gekannt. Die Pflanzenstoffe sind im Allgemeinen zu dieser Verwandlung ungleich geneigt. Die stärkeren Pflanzensäuren, die vegetabilischen Salzbasen, die Harze, die fetten und flüchtigen Oele, gehen nicht in Fäulniss über; dagegen geschicht diess rasch mit solchen, welche, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, zugleich noch Stickstoff und Schwefel enthalten. — Durch Trocknen wird die Fäulniss verhindert, und obgleich feste und unlösliche Stoffe,

allmälig in der Luft zerstört werden, so geschieht diess doch nicht, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt sind; und alle leichtfaulenden Stoffe, wie z. B. Pflanzeneiweiss und Pflanzenleim, können noch so lange aufbewahrt werden, wenn sie zuvor ausgetrocknet wurden *). Zur Fäulniss ist also Wasser, d. h. Durchtränkung des Pflanzenstoffs mit Feuchtigkeit, nothwendig. Aber die Gegenwart des Wassers ist noch nicht genug; ohne Zutritt des Sauerstoffgases der Luft geht die Fäulniss entweder gar nicht vor sich, oder so langsam, dass sie gehemmt zu sein scheint. Darauf beruht die sogenannte Appert'sche Methode, Pflanzenstoffe lange frisch zu erhalten. Er füllt z. B. eine gläserne Flasche völlig mit frischen grünen Erbsen an, verkorkt sie luftdicht, überbindet und verharzt den Kork und stellt darauf die Flasche in einen Topf mit Wasser, welches bis zum Kochen erhitzt wird. Während dieser Erwärmung verzehren die eingeschlossenen Erbsen den Sauerstoff der Luft in der Flasche, welcher nun nicht wieder von aussen ersetzt werden kann; solche Erbsen erhalten sich nun unverändert das ganze Jahr hindurch; hält aber der Kork nicht dicht, kann Luft eindringen und sich umwechseln, so gehen sie bald in stinkende Fäulniss über. Auf gleiche Weise können sowohl Pflanzen- als Thierstoffe verwahrt werden, wenn man sie in luftdichte Gefässe einschliesst und dann langsam bis zu + 100° erhitzt, während dessen der Sauerstoff der eingeschlossenen Luft durch einen Prozess verzehrt wird, welcher noch keine anfangende Fäulniss ist, und worauf diese Substanzen nur von Stickgas und neugebildetem Kohlensäuregas umgeben sind **). — Wasser und Luft sind also Hauptbedingungen zum rascheren Fort-

*) Man nimmt an, dass die Aufbewahrung organischer Stoffe in Alkohol, oder durch Einsalzen und Einzuckern, ebenfalls auf einer Art von Trocknung beruhe. Man stellt sich nämlich vor, dass, nachdem das Wasser, womit der organische Stoff durchdrungen ist, mit Alkohol, Salz oder Zucker vermischt worden, dasselbe dadurch das Vermögen verloren habe, zur Fäulniss mitzuwirken

**) Eine ähnliche, wiewohl weniger sichere, Verwahrungsmethode ist die, dass man Pflanzenstoffe in geschmolzene Butter oder in Oel legt, wodurch die Luft abgehalten wird. Im Jahr 1826 fand man bei den Ausgrabungen zu Pompeji einige Flaschen voll Oliven, die in Oel aufbewahrt und noch sehr gut erhalten waren, obgleich das Oel ranzig geworden und in fette Säuren übergegangen war.

schreiten der Fäulniss; aber ihr Einfluss muss durch Wärme unterstützt werden, denn unter 0°, wo das Wasser zu Eis erstarrt ist, findet keine Veränderung statt. Wir haben antediluvianische Thiere in Eisberge eingesclossen gesehen, bei deren Aufthauung sie in noch ungefaultem Zustande herauskamen, nach einem wenigstens 6000jährigen Verweilen im Eise. Auch noch bei einigen Graden über 0° erhalten sich die organischen Stoffe ziemlich gut; bei + 6° bis 7° fangen die Zerstörungs-Erscheinungen nach einiger Zeit sich zu zeigen an, bei + 15° bis + 18° treten sie schnell ein, und zwischen + 20° uud 30° kommen und schreiten sie mit grosser Schnelligkeit fort. — Einmal eingetreten, breitet sich die Fäulniss aus, gleichsam als beruhte auch sie auf einem Vermögen ihrer Producte, einen ähnlichen Prozess erregen zu können, wie der, durch den sie gebildet wurden.

Wenn organische Stoffe in offener Luft faulen, so absorbiren sie Sauerstoff aus der Luft, den sie indessen selten behalten, sondern sie verwandeln ihn in ein gleiches Volum Kohlensäuregas. Kann die Luft nicht alle Punkte des faulenden organischen Stoffs berühren, so zeigen sich auf der Oberfläche andere Erscheinungen, als im Innern der Masse. Da wo die Luft vollkommen die Materie berührt, wird Alles oxydirt, der Kohlenstoff zu Kohlensäure, der Wasserstoff zu Wasser, der Stickstoff zu Salpetersäure; kommt aber der Sauerstoff mit der faulenden Materie entweder gar nicht oder nur unzureichend in Berührung, so vereinigt sich der Wasserstoff mit den übrigen Bestandtheilen, d. h. mit Kohlenstoff, mit Stickstoff, mit Schwefel uud Phosphor, wobei sich vielleicht auch zuweilen der Wasserstoff aus zersetztem Wasser entwickelt, und durch die Vermischung dieser Wasserstoffverbinduugen und Abdunstung von dem faulenden Körper entsteht der so widerliche üble Geruch der in Fäulniss begriffenen Materien. Die Pflauzenstoffe, welche blos Kohlenstoff, Wasserstoff uud Sauerstoff enthalten, werden ohne besonders übleu Geruch zerstört, die stickstoffhaltigen aber riechen bedeutend, und kommt hierzu bei gewissen noch ein geringer Schwefel- oder Phosphor-Gehalt, so ist die Ausdunstung des faulenden Körpers nicht mehr zu ertragen. Wir haben noch keine specielleren Untersuchungen über



die dabei vorgehenden chemischen Veränderungen und die dadurch gebildeten Producte.

Werden feuchte Pflanzenstoffe in Haufen zusammengelegt, so stellt sich bei warmer Witterung zwischen ihren Bestandtheilen eine Wechselwirkung ein, wodurch die Temperatur erhöht wird, Wasser als dicker Dampf verdunstet und die Masse zuletzt so heiss wird, dass sie sich entzündet und brennt. Der Anfang dieses Prozesses, so wie auch sein Fortgang bis zum Augenblick des anfangenden Glühens, gehört ganz bestimmt der Fäulniss an, aber welche die dabei stattfindenden chemischen Veränderungen sind, die so rasch vorschreiten, dass sich die Temperatur bis zu einem solchen Grad erhöhen kann, ist unbekannt. Hierher gehört die nicht seltene Erscheinung, dass Heu, wenn es noch feucht in die Scheune gebracht wird, sich erwärmt und einen eigenen Geruch annimt, und sich selbst bald entzündet, wenn es nicht sogleich ausgebreitet und getrocknet wird.

Organische Stoffe, mit Wasser übergossen und davon bedeckt, faulen ebenfalls, aber unter anderen Erscheinungen, als in der Luft. Sehr oft beginnt dieser Faulungsprozess mit Erzeugung von microscopischen, sich bewegenden, lebenden Wesen, die man Infusionsthierchen nennt, und die zu Anfang der Fäulniss eine Zeit lang in verschiedenen Generationen sich auf einander folgen, sterben und verschwinden, während ihre Bestandtheile an den Erscheinungen der Fäulniss Theil haben. Die Entstehung dieser Thiere in einer faulenden Flüssigkeit scheint jedoch nicht eine Folge der Fäulniss, sondern nur eine dabei oft eintreffende Erscheinung zu sein, abhängig von der unbegreiflichen Art, wie die Eier dieser Thiere sich überall verbreiten. Da, wo diese Eier fehlen, oder wo man absichtlich die Möglichkeit ihres Entstehens verhindert, entstehen sie nicht. Die im Wasser faulenden Pflanzenstoffe werden vom Wasser extrahirt, ihre auflöslichen Stoffe an der Oberfläche des Wassers durch Berührung mit der Luft zerstört, indem sie, so lange das Wasser noch etwas davon aufgelöst enthält, den aus der Luft in das Wasser gedrungenen Sauerstoff wegnehmen; das Unlösliche wird dadurch vor der Zerstörung, wobei die Luft mitwirkend ist, bewahrt, aber allmälig werden die aufgelösten Stoffe zerstört, es dringt Sauer-

stoffgas in das Wasser ein, und es fängt nun die Zerstörung des Unaufgelösten an. Indessen geht diese nur sehr langsam, und wenn sich grössere Massen von Pflanzenstoffen, die sonst faulen können, auf dem Boden von Wasser zusammengehäuft befinden, ohne von der Luft berührt zu werden, so können sie Jahrtausenden widerstehen, ohne so zerstört zu werden, dass sie nicht noch hinsichtlich ihres Ursprunges erkennbar wären.

Noch eine drittte Art von Fäulniss, nehmen wir an, habe stattgefunden bei den Ueberresten einer vergangenen organischen Welt, die wir unter der Erde in den Braunkohlen, Steinkohlen und ähnlichen Gebilden finden. Die Untersuchung derselben hat uns überzeugt, dass die Ordnung der Dinge auf unserem Erdkörper nicht immer so gewesen sei, wie wir sie jetzt finden. Es ist wahrscheinlich geworden, dass unsere Erde in vorigen, längst verflossenen Zeiten viel wärmer gewesen sei, als sie jetzt ist, und zwar durch eine ihr angehörende Wärme, die sie nach und nach durch Radiation verloren hat; dass sie in diesen Zeiten mit Pflanzen bewachsen war, deren entsprechende Arten heut zu Tag nur noch in den wärmsten Zonen gedeihen, und von Thieren belebt die nun gänzlich ausgestorben sind. Ferner ist es, so weit es dieser Gegenstand erlaubt, erwiesen worden, dass diese herrlichen Vegetationen durch gewaltsame Catastrophen in die Erde versenkt worden sind, von deren Geschichte wir nichts wissen, und deren Ursachen wir nicht mehr vermuthungsweise aufsuchen können; eine Masse von Erde, vielleicht mit Wasser gemengt, wurde über dieselben gestürzt, und bedeckte sie mit den ungeheuren Erdschichten, unter denen wir sie nun wieder finden. Wir glauben ferner aus diesen Untersuchungen zu finden, dass, nachdem nach solchen Ereignissen neue und veränderte organische Wesen, vorzüglich Pflanzen, die neue Erdoberfläche bedeckten, diese Catastrophen sich wiederholt, und auch jene bedeckt haben. So haben wir unter den Erdschichten in ungleicher Tiefe unter einander verschieden beschaffene Ueberreste von organischen Körpern gefunden, die in verschiedenen Zeitaltern vergangen zu sein scheinen, und die also verschieden lange in der Erde verweilt haben, und wahrscheinlich auch bei verschiedenen Temperaturen verschüttet worden sind. Diese

organischen Körper findet man nun in einem ganz andern Zustand, als worin sie sich bei ihrer Verschüttung befanden, obgleich manche davon noch so gut ihre äusseren Formen behalten haben, dass wir einen richtigen Begriff von ihrem vorigen Aussehen haben, und dass wir die Ordnungen und Geschlechter von Pflanzen bestimmen können, zu denen sie gehörten.

Die Veränderungen, welche sie erlitten haben, könnte man als eine Fäulniss betrachten, die aber unter ganz eigenen Umständen vor sich ging, bei fast vollkommnem Ausschluss der Luft, bei einer Jahrtausende langsam fortgehenden Dauer und unter einem ungeheuren Druck, der sich der Entwickelung gasförmiger Stoffe widersetzte, welche man dabei dessen ungeachtet in Spalten und Höhlungen jener Massen zusammengepresst findet; und kommt man daher z. B. beim Ausbrechen der Steinkohlen einem solchen Behälter so nahe, dass er durch eine Spalte mit der Grube in Gemeinschaft kommt, so strömt das Gas aus und kann, ehe es sich mit der Atmosphäre ins Gleichgewicht gesetzt hat, Monate lang mit einer solchen Heftigkeit auszuströmen fortfahren, dass es die Luft in der Grube explodirend macht; dieses Gas ist dann gewöhnlich Kohlenwasserstoffgas mit dem geringsten Kohlengehalt, $CH^4$. Die bei dieser Art von langsamer Fäulniss stattgefundenen Erscheinungen sind im Uebrigen unbekannt. Wir können nur die davon übrig gebliebenen Producte kennen lernen.

Wiewohl die Fäulniss unter allen diesen verschiedenen Umständen in Hervorbringung neuer Producte besteht, die sich nachher in andere trennen und damit fortfahren, bis zuletzt nur binäre oder unorganische Verbindungen übrig sind, so haben wir doch keine chemische Kenntniss von diesen auf einander folgenden Producten, sondern Alles, was bis jetzt untersucht wurde, bezieht sich nur auf die letzten Producte, die sich am längsten erhalten und am langsamsten in binäre übergehen.

Ich will diese Producte nach den Umständen, unter denen sie sich gebildet haben, in Producte der Fäulniss 1) über der Erde, 2) im Wasser und 3) in der Tiefe der Erde, eintheilen.

1. **Producte von der Fäulniss über der Erde.**

Die auf der Erde faulenden Pflanzenstoffe lassen zuletzt eine schwarzbraune, pulverförmige Masse zurück, die man **Dammerde**, **Humus** *(Terreau)* nennt.

Die ganze vegetabilische Natur, die nach beendigter Vegetation mit dem Winter ausgeht, wird allmälig in Humus verwandelt, welcher sich mit der Erde, worauf die Pflanze stand, mengt, woher es kommt, dass die äusserste Oberfläche der Erde ein bis mehrere Procente Humus enthält, welcher die Nahrung für die zukünftige Vegetation ausmacht, So wie der Humus in der Erde vorkommt, ist er häufig mit Producten einer noch nicht so weit vorgeschrittenen Fäulniss, selbst mit Pflanzentheilen mit unverändert erhaltener Gestalt, wie vorzüglich einer Menge feiner Wurzeln, gemengt. Untersucht man daher den Humus, so wie er in einer bewachsenen Erde sich findet, so bekommt man eine mehr gemengte Masse, aus der sich aber immer die charakterisirenden Bestandtheile des Humus abscheiden lassen.

Bei der Umwandlung der Pflanzenstoffe in Humus wird der erste Theil ihrer Masse eine schwarzbraune Substanz, welche alle Charactere vom Absatz der Extracte zeigt, nachdem man daraus den unveränderten Theil vom Extract, den der Absatz mit sich fällt, abgeschieden hat. Die in dem Pflanzenstoff enthaltenen Salze mit organischen Säuren werden so zerstört, dass die Bestandtheile der Säure in Kohlensäure und Wasser übergehen, und die Base sich mit dem eben erwähnten absatzähnlichen Stoff aus dem Humus verbindet. Salze mit unorganischen Säuren erhalten sich, wenn sie nicht auflöslich sind und vom Regen weggespült werden. Ausserdem enthält der Humus einen in Wasser schwerlöslichen, dasselbe gelb färbenden, und einen kohlenartigen, ganz unauflöslichen Stoff, welcher ein Product von der weiter vorgeschrittenen Zerstörung der übrigen Bestandtheile zu sein scheint.

Um ein reines Beispiel von einer vollendeten vegetabilischen Humusbildung zu geben, will ich eine von **Braconnot** angestellte Untersuchung über Getreide anführen, das, vielleicht Jahrhunderte lang, in einem feuchten Gewölbe liegend, vergessen war, dessen Zugänge mit Erde verschüttet waren, und dessen Existenz man vergessen hatte, bis

es

es durch Zufall wieder aufgefunden wurde. Diese Getreidekörner hatten zwar ihre Gestalt und den Glanz des äussern Oberhäutchens beibehalten, aber sie waren schwarz und zerfielen bei dem gelindesten Druck zu einem schwarzen Pulver. Wasser, damit gekocht, färbte sich gelb, und hinterliess nach dem Eintrocknen eine braungelbe Salzmasse, die beim Erhitzen mit Detonation abbrannte und die, ausser dem eben erwähnten in Wasser löslichen Stoff, noch salpetersaures Kali, salpetersauren Kalk und etwas Chlorkalium und Chlorcalcium enthielt. Diese salpetersauren Salze hatten sich durch Oxydation des Stickstoffs im Pflanzenleim und Eiweiss, und Vereinigung der Salpetersäure mit diesen, zuvor an Pflanzenstoffe gebundenen Basen gebildet. Diese in Wasser lösliche Masse betrug, mit Salzen und Allem, nicht mehr als 1½ Proc. vom Gewicht des schwarzen Getreides. Als der im Wasser unlösliche Theil mit Alkohol ausgekocht wurde, nahm dieser eine geringe Spur einer braunen Substanz auf, die nach der Verdunstung des Alkohols zurückblieb und die Consistenz von Wachs hatte. Die mit Wasser und Alkohol ausgekochte Masse wurde mit einer schwachen Lauge von kautischem Kali gelinde erhitzt, die sich davon schwarzbraun färbte und sättigte, und diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, als frische Kalilauge noch etwas aufnahm. Aus der Auflösung wurde diese Substanz durch Säuren gefällt. Es war der eben erwähnte, dem Extractabsatz analoge Stoff in jenem Humus, und betrug 26½ Proc. Der im Alkali unlösliche Theil behielt noch dasselbe Ansehen. Mit verdünnter Salzsäure behandelt, zog diese eine Portion Kalkerde, Eisenoxyd und phosphorsauren Kalk aus. Darauf löste Kali wieder eine ganz grosse Portion des absatzartigen Stoffs auf, der demnach mit Kalkerde verbunden war und in dieser Verbindung sich nicht vom Kali abscheiden liess. Die Kalkerde-Verbindung betrug 42 Proc. Die übrigen 30 Proc. waren eine schwarze, in diesem Lösungsmittel unlösliche, kohlenartige Materie.

Behandelt man auf gleiche Weise Ackererde, so bekommt man ähnliche Resultate, dabei aber das unorganische Erdpulver eingemengt, nicht aber die löslichen Salze, welche vom Regen gewöhnlich aus der Erde weggespült werden.

Bei der Fäulniss von Pflanzen und Thieren in der ober-

sten Schicht der Erdoberfläche werden sehr viele verschiedene Substanzen hervorgebracht, die sich mehr oder weniger lange in unveränderter Beschaffenheit erhalten, und welche wir noch nicht von einander zu scheiden gelernt haben. Dies wird sicher künftig geschehen, wenn es glücken wird, jeden einzelnen derselben auf einem anderen Wege isolirt zu erhalten, so dass sie dann in dem Inhalte der Erde erkannt werden können. Bis jetzt haben wir deren nicht viele kennen gelernt, es sind hauptsächlich diejenigen, welche in der grössten Menge darin vorkommen.

Im Vorhergehenden haben wir gesehen, dass die Säuren, im verdünnten Zustande und mit Unterstützung von Wärme, den Zucker, das Gummi und die Stärke in eine schwarzbraune Substanz verwandeln, die wir Huminsäure nennen, aus dem Grunde, weil dieselbe Substanz einen hauptsächlichen Bestandtheil des Humus (Dammerde) ausmacht, worin sie oft bis zu mehreren Procenten vom Gewicht der Erdmasse enthalten ist. Diese Substanz wird auch beim Verbrennen von Holz gebildet; sie ist in dem Rus der Schornsteine enthalten, und erklärt dadurch die Wirkung von Rauch, die Erde fruchtbar zu machen, der in einigen der nördlichen Gegenden von Schweden und Norwegen angewandt wird. Braconnot hat gezeigt, dass sie bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Pflanzenstoffe bei höherer Temperatur gebildet wird, wie wir bereits bei der Beschreibung der Wirkung der Alkalien zur Zerstörung der Pflanzenstoffe gesehen haben. In allen diesen Fällen wird sie in zwei Modificationen erhalten, als Säure und als indifferenter Körper, die wir mit den Namen Huminsäure und Humin bezeichnet haben. Sie hat mehrere Namen erhalten. Man hat sie Humussäure, Ulmin und Ulminsäure genannt; die Gründe für die Unzulässigkeit einer solchen Benennung habe ich bereits bei der Analyse der Ulmenrinde Bd. VII. p. 430 angeführt. Ich habe mich vor einiger Zeit dafür des Namens Geïn und Geïnsäure, von γῆ, Erde, bedient, aber ich ziehe den Namen Humin vor, da er in jeder Rücksicht von einer passenderen Herleitung ist.

Extrahirt man Dammerde mit Wasser, so bekommt man gewöhnlich eine gelbe Auflösung, die nach dem Verdunsten im Wasserbade ein gelbes Extract zurücklässt. Wird dieses wieder in wenig Wasser aufgelöst, so liefert es einen reich-

lichen Absatz, der Huminsäure enthält. Die Lösung reagirt schwach sauer, und das Extract liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte. Dieses Ammoniak, welches einen Stickstoffgehalt in dem Extract ausweist, rührt von einem anderen Product der Fäulniss her, gebildet aus Bestandtheilen vom Pflanzeneiweiss und Gluten, von dem Harn und Mist der Thiere. In vermodertem Holz kommt es mit Humin und Huminsäure vermischt vor, und kann daraus auf die weiter unten beschriebene Weise abgeschieden werden. Auch dieses kann auf andere Art, als durch Fäulniss, hervorgebracht werden, nämlich auf die Art, wie ich bereits bei Erwähnung des Einflusses von Salpetersäure auf Holzkohle gezeigt habe. Dieser Körper würde ebenfalls noch unbekannt sein, wenn er nicht zufällig ohne Vermischung mit Humin gefunden worden wäre. Er wurde zuerst bei einer von mir angestellten Untersuchung des Wassers der Porla-Mineralquelle in Ostgothland gefunden, welches so viel davon enthält, dass es eine gelbliche Farbe besitzt. Aus diesem Grunde gab ich ihm den Namen Quellsäure *acidum crenicum*, von χρηνη Quelle. Seine Benennung hätte vielleicht auf andere Weise abgeleitet werden müssen, aber ich hielt mich hierbei an die Veranlassung, welche zuerst durch die Endeckung gegeben wurde. Er kommt in dem aus mehreren eisenhaltigen Wassern abgesetzten Ocher, in den natürlichen Ocherarten und in Sumpferzen vor, und findet sich darin in Gestalt eines basischen Eisensalzes. Mit Kieselerde verbunden findet er sich in den merkwürdigen Ueberresten der Panzer von Infusionsthierchen, die den Namen von Bergmehl und Polirschiefer erhalten haben, in denen er offenbar ein Fäulnissproduct der Thiere ist, die mit diesen Panzern bedeckt waren. — Wird diese Säure von der Luft getroffen, so verändert sie sich und geht in einen braunen, schwerlöslichen, elektronegativen, stickstoffhaltigen, und der Huminsäure in den äusseren Verhältnissen ganz gleich beschaffenen Körper über, welchen ich Quellsatzsäure, *acidum apocrenicum*, genannt habe. Die nun angeführten Körper sind in dem Wasserextract der Dammerde enthalten.

Wenn dieses nach der Behandlung mit Wasser mit verdünnter Salzsäure übergossen wird, so löst diese Kalkerde und Talkerde auf, vielleicht auch ein wenig Thonerde und

Eisenoxyd. Aus dem Ungelösten zieht Alkali dann sehr viel Huminsäure aus, die vorher mit den Basen, deren sich die Salzsäure bemächtigt, verbunden war. Nach der Einwirkung des Alkalis bleibt jedoch noch eine schwarze oder schwarzbraune Substanz zurück, die mit den unorganischen Bestandtheilen der Erde vermischt ist, und Humuskohle genannt worden ist. Sie ist wahrscheinlich dasselbe, was die indifferente Modification der Huminsäure ist, nämlich Humin.

*Huminsäure und Humin.* Beide Zustände kommen in der Dammerde vor, aber das Humin, wie es scheint, in zwei Modificationen, von welchen die eine durch den Einfluss von Salzbasen leicht in Huminsäure, und von indifferent elektronegativ wird. Die andere dagegen behält ihren indifferenten Zustand. Ich werde nun die Versuche anführen, die mit dem Humin und der Huminsäure angestellt worden sind, mit dem Bemerken, dass letztere schwerlich rein gewesen sein können, so wie sie durch verdünnte Säuren aus Zucker erhalten worden sind, sondern gemengt mit Quellsäure, Quellsatzsäure und vielleicht noch mehreren Substanzen, woraus folgt, dass, wenn künftig vergleichende Versuche mit reiner Huminsäure gemacht werden können, diese gewiss in vielen Fällen abweichende Resultate geben werden. In dem Zustande, worin die Huminsäure in der Erde vorkommt, scheint sie ein völlig neutraler Körper zu sein, sie reagirt weder als Säure noch als Alkali, und lässt die Lackmustinctur unverändert. Sie löst sich wenig in Wasser auf, welches sich dadurch blassgelb färbt, höchst unbedeutend in Alkohol, und gar nicht in Aether. Erhitzt entzündet sie sich, brennt zuerst mit Flamme und verglimmt dann wie Zunder, unter Verbreitung eines eigenthümlich riechenden, dem von brennendem Torf nicht unähnlichen Geruches. Bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt, gibt ihr halbes Gewicht metallisch-glänzender Kohle, brenzliches Oel, saures Wasser, mit Essigsäure und bisweilen Ammoniak, Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas und eine geringe Menge Kolensäuregas. Wird die Huminsäure in Wasser aufgeschlämmt, durch welches man Chlorgas leitet, so wird sie gebleicht, und es schlägt sich ein weisser, harzartiger Körper nieder. Jod ist ganz ohne Wirkung darauf. Wird eine Auflösung von Huminsäure in Alkali mit einer Säure vermischt, so wird sie niedergeschlagen. Wird nicht der ganze Gehalt da-

von gefällt, so behält der niedergeschlagene Theil eine kleine Menge der Base in Verbindung, und hinterlässt beim Verbrennen eine kleine Quantität alkalischer Asche. Wird dagegen Säure im Ueberschuss zugesetzt, so wird die Flüssigkeit farblos und der Niederschlag reagirt dann auf Lackmuspapier stark sauer, welche Eigenschaft nicht mehr durch Wasser weggenommen werden kann. So lange die durchgehende Flüssigkeit freie Säure enthält, ist sie farblos, dann aber fängt sie an sich zu färben, und zuletzt nimmt sie bis zu $^2/_3$ Procent ihres Gewichts von der gefällten Masse auf. Sie ist nun in wasserhaltige Huminsäure verwandelt und ihre elektronegativen Eigenschaften unverkennbar. Mehrere Chemiker haben zu zeigen versucht, dass ihre Eigenschaft das Lackmuspapier zu röthen auf einer chemischen Verbindung mit der zur Fällung angewandten Säure beruhe, die sich mit dem Humin verbunden habe. Aber ich habe gefunden, dass, wenn es mit Salzsäure ausgefällt, wohl ausgewaschen und hierauf mit Alkali verbunden und das Salz verbrannt wird, kohlensaures Kali zurückbleibt, worin nach den gewöhnlichen Methoden keine Spur von Chlor entdeckt werden kann. Inzwischen sind die Eigenschaften des gefällten Humins im Allgemeinen, wie die des unveränderten Humins, beschrieben worden. Das sauer reagirende Humin ist sich gleich, wenn es auch mit verschiedenen Säuren von einer Basis geschieden worden ist. Seine gesättigte Auflösung in Wasser ist gelbbraun, und die Verbindung wird wieder von freier Säure, jedoch nicht von Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff gefällt. Auf ein Filtrum gebracht, bildet es eine gelatinöse Masse, von säuerlich zusammenziehendem Geschmack, und beim Trocknen schrumpft es stark zusammen, indem es Klumpen von dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe, mit glasigem Bruch, bildet, welche nach völligem Austrocknen nicht mehr von Wasser aufgenommen werden. Die Auflösung von Huminsäure in Wasser wird von Bleioxyd-, Zinnoxydul- und Eisenoxyd-Salzen gefällt; sie wird nicht gefällt von Leim, Eiweiss, Stärke, Gummi oder Gerbsäure, auch trübt sie nicht die Seifenauflösung. Nach Braconnot wird sie von einem Gemenge von Leimsolution mit Galläpfelsäure gefällt. Die Huminsäure wird schwer und unvollständig von Alkohol aufgelöst. Die Auflösung röthet Lackmus, was nicht der ungelöste Theil

thut, obgleich er in Alkali löslich ist. Von concentrirten Säuren wird die Huminsäure zerstört; Schwefelsäure löst es mit schwarzer Farbe auf, verkohlt es, entwickelt Schwefligsäuregas, und hinterlässt die gewöhnlichen Producte von der Einwirkung dieser Säure. Bei Zusatz von Braunstein entwickelt sich Kohlensäuregas. Salpetersäure löst dasselbe auf, und zersetzt es mit Entwickelung von Stickstoffoxyd- und Kohlensäuregas. Wird die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz abgedampft und mit Wasser vermischt, so fällt ein eigener, pulveriger Bitterstoff nieder, und in der Auflösung findet man künstlichen Gerbstoff und Oxalsäure.

Mit den Alkalien gibt die Huminsäure lösliche Verbindungen; die kaustischen Alkalien werden, wenn dieselbe im Ueberschuss angewendet wird, davon so gesättigt, dass alle alkalische Reaction verschwindet. In diesem Falle verhält sie sich wie Pflanzenleim, Pflanzeneiweiss, Indigbraun, Süssholzzucker, Extractabsatz u. a. nicht saure Pflanzenstoffe. Beim Abdampfen gibt die Auflösung eine schwarze Masse, die, völlig ausgetrocknet, glänzend wird, zerspringt und sich leicht pulvern lässt. Sie ist in Wasser wieder auflöslich, und hat einen schwachen, bitteren, unangenehmen Geschmack. Auch kaustisches Ammoniak gibt eine ähnliche in Wasser lösliche Masse, von der beim Abdampfen der Ueberschuss von angewandtem Alkali verfliegt. Die Huminsäure wird nicht immer von kohlensauren Alkalien aufgelöst, wenn es aber geschieht, so werden sie halb in huminsaures Alkali und halb in zweifach kohlensaures Salz verwandelt. Beim Kochen der Auflösung wird letzteres mit Entwickelung von Kohlensäuregas zersetzt, und auf diese Weise lässt sich durch Huminsäure der ganze Kohlensäuregehalt austreiben. Wird eine Auflösung von Huminsäure in kohlensaurem Ammoniak verdampft, so erhält man im Rückstand neutrales huminsaures Ammoniak. Eine Auflösung von Huminsäure in überschüssigem kaustischen Kali absorbirt Sauerstoff aus der Luft, und nach einiger Zeit ist das Alkali zum Theil kohlensauer geworden. Mit den alkalischen Erden gibt die Huminsäure höchst schwerlösliche, pulverförmige Verbindungen, die im Aeusseren der Säure gleichen. Am besten erhält man sie durch Vermischen des Ammoniaksalzes mit einer Auflösung des Erdsalzes, wobei die Verbindung niederfällt und abfiltrirt werden kann. Im feuchten

Zustande sind sie in geringem Grad in Wasser auflöslich. Nach Sprengel's Versuchen wird 1 Theil Barytsalz von 5200, 1 Theil Kalksalz in 2000, und 1 Theil Talkerdesalz in 160 Th. kalten und in etwas weniger kochend-heissen Wassers aufgelöst. Nach völligem Austrocknen sind sie nicht mehr auflöslich. In der Luft wird die Base zum Theil kohlensauer, und es bleibt eine Verbindung von Huminsäure mit dem übrigen Theil der Base, gleich einem sauren Salz, gemengt mit dem kohlensauren, zurück. Von kohlensauren Alkalien werden sie zersetzt, welche die Huminsäure auflösen und die Base kohlensauer zurücklassen. Nach Sprengel werden die Salze von Kalk- und Talkerde von kaustischen fixen Alkalien und kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Andere haben dies nicht so gefunden, und man soll durch Kochen mit Kalkhydrat das Kalisalz kausticiren können. Das Thonerdesalz fällt nieder beim Vermischen einer Alaun-Auflösung mit dem Kali oder - Ammoniaksalz. Noch feucht ist es in 4200 Th. kalten Wassers auflöslich. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien, selbst von Ammoniak, wird es leicht und in Menge aufgelöst. Nach Sprengel soll es der zersetzenden Wirkung der Säuren widerstehen, so dass es schwer hält, daraus eine von Thonerde freie Huminsäure zu bekommen. Eine Verbindung mit Ueberschuss von Thonerde erhält man durch Digeriren einer Auflösung des Ammoniaksalzes mit Thonerdehydrat.

Mit Manganoxydulsalzen gibt das huminsaure Ammoniak einen in 1450 Th. kalten Wassers löslichen Niederschlag, leicht auflöslich in Ammoniak, nicht aber in Kali oder Natron. Eisenoxydulsalze werden nicht gefällt. Eisenoxydsalze geben einen starken Niederschlag, auflöslich in 2300 Th. Wassers und leichtlöslich in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Nach Sprengel reagirt die wässrige Auflösung von huminsaurem Eisenoxyd nicht eher auf Eisen mit Cyaneisenkalium, Schwefelwasserstoff, Gerbsäure oder Galläpfelsäure, als bis man eine Säure zusetzt. Man könnte daraus schliessen, das Eisenoxyd sei in dieser Verbindung das elektronegativere Element, was jedoch nicht die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs verhindern könnte. Mit Bleioxyd- und Kupferoxydsalzen gibt das huminsaure Kali einen Niederschlag. Der von Blei ist in kaustischem Alkali auflöslich, und in dieser Auflösung soll, nach Sprengel, weder Schwe-

felwasserstoff, noch ein Sulfhydrat die Fällung des Bleies bewirken. Die Kupferoxyd-Verbindung wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien aufgelöst. Salpetersaures Silberoxyd fällt nicht vollständig eine Auflösung von huminsaurem Alkali, und Goldchlorid nimmt davon eine Purpurfarbe an, ohne gefällt zu werden.

Die Versuche über die huminsauren Salze, welche ich jetzt angeführt habe, sind hauptsächlich von Sprengel angestellt worden, der sie auch zu analysiren und die Sättigungscapacität der Huminsäure zu bestimmen gesucht hat. Es ist klar, dass solche, wie sie aus Dammerde ausgezogen sind, schwerlich die Reinheit erreicht haben konnten, welche zu analytischen Versuchen erfordert wird. Gleichwohl zeigen doch Sprengel's Zahlenresultate, dass der Körper, den er zur Untersuchung hatte, derselbe war, welchen Boullay und hierauf Malaguti durch Einwirkung der Säuren auf Zucker erhielten. Ich will hier Sprengel's Resultat mit dem von Malaguti zusammenstellen:

| | Sprengel. | Malaguti. | Atome. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 58,0 | 57,48 | 30 |
| Wasserstoff | 2,1 | 4,76 | 30 |
| Sauerstoff | 39,9 | 37,76 | 15 |

Der Unterschied in dem Wasserstoffgehalt ist bedeutend, er kann aber leicht aus dem Umstande erklärt werden, dass die Mittel, deren sich Sprengel zur Analyse zu bedienen hatte, weniger zuverlässig gewesen sind. Malaguti fand die Sättigungscapacität zwischen 2,41 und 2,46. Sprengel fand, dass die Huminsäure Verbindungen in mehreren Sättigungsgraden bildet, wovon bei dem Barytsalz für die Sättigungscapacität 4,88 als Maximum, und bei dem Kalisalz 1,2 als Minimum erhalten wurde. Wenn das letztere zweifach-huminsaures Kali und das erstere ein basisches Salz war, so stimmt auch Sprengel's Versuch mit dem von Malaguti überein, weil dann in dem neutralen Salz die Sättigungscapacität nach Sprengel zwischen 2,40 und 2,44 fällt.

Die *Humuskohle* ist wenig untersucht. Sie ist in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich, hat eine fast schwarze Farbe, und verbrennt, angezündet, ohne Flamme, wie Zunder. Nach den Versuchen von de Saussure verwandelt sie den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure und wird, längere Zeit der

Luft und dem Wasser ausgesetzt, allmälig in Alkali auflöslich, woraus sie von Säuren als Huminsäure gefällt wird. Schwefelsäure greift dieselbe in der Kälte wenig an. Von Salpetersäure wird sie, nach Braconnot, bei gelinder Wärme zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst, worin Wasser einen chocoladefarbenen Niederschlag bewirkt, welcher die Eigenschaften von Huminsäure hat und ohne Rückstand von Alkali aufgenommen wird. Nach allem diesem ist es wahrscheinlich, dass diese Humuskohle die indifferente Modification der Huminsäure ist, welche wir Humin nennen.

*Quellsäure und Quellsatzsäure.* Diese Säuren werden aus Eisenochern und Sumpferzen erhalten, wenn sie mit Kalihydrat kochend ausgezogen werden, so wie auch aus dem Bergmehl und Polirschiefer durch Behandlung mit kaustischem Ammoniak. Das Ammoniak wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei ein wenig Kieselerde abgeschieden wird und ungelöst bleibt, wenn das Ammoniaksalz von Neuem in Wasser gelöst wird. Der fein geriebene Ocher wird so lange mit ätzendem Kali gekocht, bis er seinen ursprünglichen Zustand verloren und das flockige Aussehen von gefälltem Eisenoxyd angenommen hat, wozu oft eine Stunde und länger erfordert wird. Digerirt man blos den Ocher mit Kali, so bekommt man beim Durchseihen eine braune, halbklare Lösung, aus welcher sich nach langem Stehen allmälig fein zertheilter Ocher absetzt. Die Lösung geht langsam durch das Papier, und das auf demselben Zurückbleibende ist noch ein quellsaures Oxydsalz. Kocht man die filtrirte Lösung, so scheidet sich Eisenoxyd aus, welches sich dann leicht abfiltriren lässt; leitet man Schwefelwasserstoff durch dieselbe, so wird Schwefeleisen gefällt. Das nach dem Kochen mit ätzendem Kali erhaltene flockige Eisenoxyd wird ausgewaschen; vollkommen kann es nicht von der Quellsäure getrennt werden, sondern es riecht nach dem Glühen in einem bedeckten Gefäss immer branstig und folgt dem Magnet.

*Quellsäure.* Aus der alkalischen Flüssigkeit werden die Quellsäuren folgendermaasen geschieden. Man übersättigt die Lösung mit Essigsäure, so dass sie deutlich sauer reagirt, und versetzt sie dann mit essigsaurem Kupferoxyd. Zieht sich der Niederschlag ins Grüne, so ist dies ein Beweis, dass noch mehr Essigsäure hinzugefügt werden muss. Man

setzt nun essigsaures Kupferoxyd hinzu, so lange noch ein brauner Niederschlag entsteht. Dabei bleibt das quellsaure Kupferoxyd in der Essigsäure gelöst, und, wenn es auch für einen Augenblick niederfällt, löst es sich doch wieder mit Zurücklassung von quellsatzsaurem Kupferoxyd. Dieses ist in der durchgehenden Flüssigkeit wenig löslich; wäscht man es aber, so löst es sich in derselben allmälig. Dies Waschwasser muss also nicht mit der durchgegangenen Flüssigkeit vermischt werden. Letztere wird mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, bis die Essigsäure völlig gesättigt ist. Das kohlensaure Ammoniak kann sogar ohne Schaden in geringem Ueberschuss hinzugesetzt werden, wo dann das quellsaure Kupferoxyd mit essigsaurem Kupferoxyd niederfällt. Erhitzt man nun das Gemenge gelinde, z. B. bis + 50°, so fällt das quellsaure Kupferoxyd nieder. Dabei ist ein Ueberschuss von zugesetztem essigsauren Kupferoxyd erforderlich. So lange die klare Flüssigkeit sich ins Grüne zieht, nicht rein blau ist, enthält sie noch quellsaures Kupferoxyd aufgelöst, dessen Fällung durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Ammoniak oder durch Erwärmung der Flüssigkeit befördert werden kann.

Das quellsaure Kupferoxyd hat eine lichtgraugrüne Farbe. Zieht es sich ins Braune, so enthält es noch Quellsatzsäure. Es wird nun ausgewaschen, dann in möglichst wenig Wasser eingerührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Gewöhnlich erhält man dabei das Schwefelkupfer nicht schwarz, sondern leberbraun und, wenn man die Flüssigkeit filtriren will, geht sie leberbraun durch. Lässt man sie 24 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen, so kann sie abfiltrirt werden; je mehr Wasser man aber genommen hat, desto später scheidet sich das Schwefelmetall aus der Flüssigkeit ab. Oft geschieht es, dass, wenn die Flüssigkeit klar durchgeht, Schwefelmetall beim Auswaschen mit zu folgen anfängt. Wenn man das Schwefelmetall nicht sogleich auswäscht, sondern es, nass von Quellsäure, auf dem Filtrum liegen und mit der Luft in Berührung kommen lässt, so bekommt man saures quellsaures Kupferoxyd in dem Durchgehenden. Erhitzt man die braune, Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche bei etwa + 80°, so wird sie dunkel grünblau und an dünnen Rändern durchscheinend; allein deshalb

lässt sich doch das Schwefelmetall nicht im Mindesten leichter durch das Filtrum abscheiden. Das auf dem Filtrum bleibende Schwefelmetall wird endlich immer schwarz. Es bleibt darin fast immer eine Portion Quellsatzsäure zurück, welche mit kohlensaurem Natron ausgezogen werden kann.

Die filtrirte Quellsäure ist eine blassgelbe Flüssigkeit, welche man im luftleeren Raume eindunsten muss. An der Luft färbt sie sich braun und überzieht sich mit einer irisirenden Haut von Quellsatzsäure.

Nach der Verdunstung im luftleeren Raum bekommt man eine dunkelgelbe gesprungene Masse, die aus Quellsäure, quellsaurem Kalk, quellsaurer Talkerde und quellsaurem Manganoxydul besteht. Die Basen haben sich entweder als kohlensaure Salze mit dem quellsaurem Kali aufgelöst, oder als quellsaure Salze mit dem Kupfersalz gefällt. Man scheidet sie dadurch ab, dass man den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt; dieser löst die Quellsäure, nebst einer nicht unbedeutenden Spur von quellsaurer Talkerde auf, und lässt die übrigen Basen als saure Salze zurück *). Die alkoholische Lösung färbt sich an der Luft immer dunkler und muss so schnell wie möglich im luftleeren Raum eingedunstet werden. Der Rückstand ist gelbbraun. Er wird wieder in Wasser gelöst und portionenweise mit ein wenig einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt. Der zuerst gebildete Niederschlag wird nach einigen Augenblicken braun; man setzt so lange von der Bleilösung hinzu, als man merkt, dass sich noch der Niederschlag theilweise und mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes auflöst. Dieser ist quellsatzsaures Bleioxyd. Nachdem auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd nichts, was braun wird, mehr niederfällt, sondern

*) Der in Alkohol unlösliche Rückstand ist mit dunkelgelber Farbe in Wasser löslich, und gibt nach der Verdunstung einen gummiähnlichen, gesprungenen Stoff, welcher sauer reagirt. Ich analysirte ihn auf folgende Weise: Ich löste ihn in Wasser und fällte ihn mit einer Lösung von Chlorblei. Die ausgefällte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Bleioxyd einen neuen Niederschlag. Der erste wog genau doppelt so viel als der letztere. Die bleihaltige Mutterlauge wurde mit Schwefelsäure gefällt, dann filtrirt und abgedunstet, bis die überschüssige Schwefelsäure fort war. Wasser zog schwefelsaure Talkerde und schwefelsaures Manganoxydul aus, mit Hinterlassung von Gyps, der die Hauptmasse ausmachte.

der Niederschlag sich entweder ganz wieder löst oder fast farblos bleibt, d. h. nur ins Graugelbe fällt, filtrirt man die Flüssigkeit und fällt sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene Niederschlag wird gut gewaschen, im luftleeren Raume getrocknet, wenn er nicht sogleich verbraucht werden soll, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Schwefelblei scheidet sich etwas leichter als das Schwefelkupfer ab. Die filtrirte Flüssigkeit hat eine so blassgelbe Farbe, dass sie nur in Masse merkbar ist, und gibt, nach Eindunstung im luftleeren Raume eine durchsichtige, in dünnen Lagen farblose, in dickeren blassgelbe Masse, welche bei fortgesetzter Eintrocknung hart und rissig wird, dann undurchsichtig und gelb ist. Dies ist nun Quellsäure in der reinsten Form, in der ich sie bisher erhalten habe.

Ihre Eigenschaften sind folgende: Sie hat eine schwachgelbliche Farbe, welche möglicherweise ihr nicht eigenthümlich ist, welche ich ihr aber nicht habe nehmen können. Sie ist ohne alle Zeichen von Krystallisation und ohne Geruch. Ihr Geschmack ist, wenn man sie in trockner Gestalt mit der Zunge berührt, stechend und deutlich sauer, in concentrirter Lösung nur zusammenziehend, und in einer verdünnteren fehlt fast aller Geschmack, obgleich sie noch Lackmuspapier stark röthet. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und im wasserfreien Alkohol. Die reine Säure löst sich in beiden sehr schnell; die, welche quellsaure Salze enthält, wird in Alkohol erst undurchsichtig, ehe dieser die Säure allmälig auszieht. Bei Verdunstung an der Luft dunkelt die Lösung, die alkoholische am meisten, und es bleibt ein bräunlicher Rückstand. Wahrscheinlich rührt die Farbe der Lösung von dieser Ursache her. Ihre Lösung in Wasser wird zähe wie Syrup, ehe sie eintrocknet. Im Destillationsgefäss erhitzt, erweicht sie, schwillt auf, raucht, gibt eine gelbe saure Flüssigkeit und ein dickes gelbbraunes Oel. Das Destillat mit ätzendem Kali behandelt, entwickelt Ammoniak. In der Retorte bleibt eine aufgeschwollene Kohle zurück, welche schwer verbrennt, aber ohne Rückstand, wenn die Säure rein war. Der Ammoniakgehalt des Destillats deutet auf einen Stickstoffgehalt der Quellsäure. Dieser zeigt sich noch deutlicher, wenn quellsaures Kali oder Natron der trocknen Destillation unterworfen wird. Die übergehende brenz-

liche Flüssigkeit enthält dann so viel Ammoniak, dass sie alkalisch reagirt und brenzlich ammoniakalisch riecht, fast wie die Destillationsproducte von Taback. Die zurückgebliebene Kohle theilt mit der von Harnsäure die Eigenschaft, dass sie, nachdem sie lange bis zum gelinden Glühen erhitzt, und langsam vermindert ward, sich zuletzt entzündet uud mit vielem Glanz verbrennt.

Die Quellsäure besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Sie ist neuerlich von Hermann analysirt worden, der für dieselbe folgende Zusammensetzung angibt:

| | Gefunden. | Atome | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,24 | 7 | 40,43 |
| Wasserstoff | 7,69 | 16 | 7,54 |
| Stickstoff | 7,50 | 1 | 6,69 |
| Sauerstoff | 44,57 | 6 | 45,34 |

Atomgewicht = 1323,3. Sättigungscapacität = 7,56. Dies stimmt sehr wohl mit der von mir gefundenen Sättigungscapacität = 7,5 und dem Atomgewicht 1333,4, aber der Umstand, dass die Säure nur 1 Atom, oder ein halbes Aequivalent, Stickstoff enthalten sollte, scheint wenig wahrscheinlich.

Von dem Verhalten der Quellsäure zu anderen Säuren habe ich nur das der Salpetersäure untersucht. In der Kälte löst sich die Quellsäure in derselben ohne alle sichtbare Veränderung. In der Wärme wird etwas Stickstoffoxydgas entwickelt, und sodann kann die Salpetersäure davon abdestillirt werden. Im Wasserbade eingetrocknet, hinterlässt sie eine gelbliche undurchsichtige Masse von einem erst säuerlichen, hinterher intensiv bitteren Geschmack. Durch Sättigen mit Alkali verliert sie nicht sogleich den bitteren Geschmack, allein nach dem Abdunsten ist er gänzlich verschwunden und es bleibt eine Masse zurück, die quellsaurem Kali gleicht. Essigsaures Kupferoxyd fällt daraus eine Verbindung, ganz dem quellsaurem Kupferoxyd gleich, zu welchem wir weiter hin kommen werden.

Mit Kieselsäure verbindet sie sich. Wenn Kieselsäure aus einer quellsäurehaltigen Flüssigkeit gefällt wird, so enthält der Niederschlag Quellsäure, von der zwar etwas mit Alkali ausgezogen werden kann; allein dennoch wird die

Kieselerde beim Glühen schwarz und branstig animalisch riechend. Feucht ist er dunkelgrau, aber beim Trocknen wird er fast weiss.

Mit Salzbasen vereinigt sie sich zu Salzen, die alle gleich der Säure nicht krystallisiren. Die mit Alkalien sind leicht löslich in Wasser, und gleichen in concentrirter Lösung vegetabilischen Extracten. Sie werden wie diese dunkler an der Luft, sind getrocknet oft dunkelbraun, rissig und lassen leicht von dem Gefässe, in welchem sie eingetrocknet wurden. Die Salze der alkalischen Erden sind weniger löslich als die der Alkalien, und die der Metalloxyde ganz schwerlöslich, so dass sie Niederschläge bilden, welche sich indessen mehr oder weniger beim Auswaschen auflösen.

Die Quellsäure, wenn sie mit Basen verbunden ist, verändert sich leicht, ungefähr wie Galläpfelsäure. Zusatz von ätzendem Kali zur Quellsäure, die wenig gefärbt ist, gibt sogleich eine dunklere Verbindung, und dunstet man das Gemisch an trockner Luft ein, so wird der Rückstand schwarzbraun. Es ist die Bildung von Quellsatzsäure, welche in allen diesen Fällen der Verbindung ihre dunklere Farbe ertheilt. Mit Kohle, pflänzlicher wie thierischer, kann die Farbe nicht fortgenommen werden; allein durch Digestion mit frisch gefällter Thonerde lässt sich die Quellsatzsäure niederschlagen, und wenn das Salz neutral war, löst sich keine Thonerde darin auf. Die Lösung wird dann blassgelb und eine neue Portion Thonerde wird nicht mehr gefärbt. Will man diese Verbindungen in fester Form, unverändert durch den Einfluss der Luft erhalten, so kann man auf folgende Weise verfahren. Reine Quellsatzsäure löst man in wasserfreiem Alkohol und tröpfelt dazu eine Lösung des essigsauren Salzes der Base in wasserfreiem Alkohol. Den dadurch entstehenden, fast weissen Niederschlag von halbschleimiger Consistenz bringt man auf ein Filtrum, wäscht ihn mit Alkohol und trocknet ihn sodann im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Er wird beim Trocknen gelb und hornähnlich. An der Luft getrocknet geht er ins Braune über und gibt, nachdem er durch Schwefelwasserstoff zersetzt ist, eine dunkele Auflösung, welche Quellsatzsäure enthält.

Die Quellsäure gehört zu den schwächeren Säuren. Dessen ungeachtet zerlegt sie essigsaure Salze, fällt aus ihnen



die Base, wenn sie mit ihr ein schwerlösliches Salz gibt, und treibt die Essigsäure aus, wenn man sie mit der Lösung eines essigsauren Salzes eintrocknet; aber während dieses Streites zwischen beiden Säuren geht ein nicht unbedeutender Theil der Quellsäure in Quellsatzsäure über. Nachdem die Essigsäure verdunstet ist, riecht der Rückstand wie eine warme Leimauflösung und ist schwarzbraun. Der Ueberschuss des essigsauren Salzes kann mit concentrirtem Alkohol ausgezogen werden.

Um das Sättigungsvermögen der Quellsäure zu bestimmen, fällte ich eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer portionenweise hinzugesetzten reinen und fast farbenlosen Quellsäure. Der Niederschlag war beim Daraufsehen fast weiss, beim Durchsehen gegen das Tageslicht aber hellgelblich. Er wurde gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet, zuletzt bei + 100°; er wog dann 0,59 Grm. Durch Zerlegung mit Schwefelsäure wurden daraus 0,4165 Grm. schwefelsauren Bleioxyds, getrocknet bei + 100° in wasserfreier Luft, erhalten. Nach dem Glühen in einem offenen Platintiegel, wobei es erst braun ward, und ganz unbedeutend rauchte, zeigte es sich wieder weiss und wog 0,41 Grm., nahm auch nicht durch Behandlung mit Salpetersäure an Gewicht zu. Dieser Gehalt an verbrennlichem Stoff rührt von Quellsatzsäure her, welche sich gebildet und mit dem schwefelsauren Bleioxyd verbunden hat. Wenn das Gewicht eines Atoms schwefelsauren Bleioxyds sich zum Gewicht eines At. vom quellsauren Bleioxyd verhält wie 41 : 59 so wiegt ein Atom Quellsäure 1333,4, und ihr Sättigungsvermögen ist 7,5.

Bei einem anderen Versuch wurde Quellsäure so nahe wie möglich mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und im luftleeren Raume abgedunstet. Es war eine dunkelgelbe, harte, durchsichtige Masse, welche zur Befreiung von einem möglichen Ueberschuss an Quellsäure oder einer Einmengung von essigsaurem Salz ein Paar Mal mit Alkohol ausgekocht und sodann bei + 100° in wasserfreier Luft getrocknet wurde. 0,261 dieses Salzes wurden verbrannt, bis nur Kalk übrig blieb. Dieser in Gyps verwandelt und geglüht, wog 0,1305. Nach einer analogen Rechnung fällt das Atomgewicht der Säure hierdurch zu 1358,38 aus. Indessen dürfte wohl keine

dieser Zahlen für hinreichend zuverlässig zu halten sein, zumal da noch die Unsicherheit hinzukommt, ob nicht dieses Atomgewicht das der wasserhaltigen Säure ist, da jene Salze wahrscheinlich nicht wasserfrei waren.

*Quellsaures Kali und quellsaures Natron* bilden nach dem Eintrocknen im leeren Raume gelbe rissige Massen. Sie sind ganz neutral, haben fast keinen Geschmack, welcher indess nach einer Weile alkalisch wird. Sie sind unlöslich in wasserfreiem Alkohol. Dagegen lösen sie sich nicht unbedeutend in Weingeist von 0,86 specif. Gewicht, und reichlicher noch im verdünnteren. Erhitzt schwellen sie auf, wie ein pflanzensaures Salz, rauchen und riechen wie Tabaksrauch, und hinterlassen dann eine poröse, von kohlensaurem Alkali durchzogene Kohle.

*Das Ammoniaksalz* wird beim Abdunsten sauer und hinterlässt an der Luft eine braune extractähnliche Masse, die Lackmuspapier röthet. In diesem Zustande enthält sie indess noch viel Ammoniak, welches durch Kali oder Kalk ausgetrieben werden kann.

*Das Baryterdesalz* ist so schwerlöslich in Wasser, dass es durch doppelte Zersetzung als eine blassgelbe, flockige Masse gefällt werden kann; aber durch Zusatz von mehr Wasser löst es sich auf, und die Lösung hinterlässt einen harten, firnissähnlichen Ueberzug auf dem Glase.

*Das Kalkerdesalz* ist leichtlöslicher, aber auch fällbar. Seine Löslichkeit vermindert sich sehr durch die Gegenwart anderer Salze. Es fällt in blassgelben Flocken nieder, wenn eine Lösung von quellsaurem Alkali mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt wird. Setzt man aber die erstere zu der letzteren, so bleibt die Flüssigkeit klar. Die Lösung von quellsaurer Kalkerde hinterlässt einen gelben durchsichtigen Firniss, welcher oft mitten inne einen weissen erdigen Rückstand ausmacht. Er löst sich vollkommen wieder in Wasser. Wenn das neutrale Salz mit einem Ueberschuss von Säure versetzt, abgedunstet und sodann die freie Säure mit Alkohol ausgezogen wird, bleibt ein ebenfalls extractähnliches, blassgelbes, in Wasser leicht lösliches, saures Salz zurück. Dasselbe erhält man auch, wenn man Quellsäure mit natürlicher kohlensaurer Kalkerde digerirt. Ein basisches Salz erhält man, wenn man das neutrale Salz mit

Kalkwasser

Kalkwasser versetzt, wodurch ein blassgelber, flockiger Niederschlag entsteht. Man bekommt es auch, wenn man quellsaures Alkali mit Kalkerdehydrat vermischt, wobei das Alkali ätzend in der Flüssigkeit zurückbleibt.

*Das Talkerdesalz* ist leichtlöslich in Wasser und gleicht den quellsauren Alkalien. Es gibt auch ein saures Salz, welches in geringem Grade in wasserfreiem Alkohol löslich ist.

*Das Thonerdesalz.* Vermischt man eine Lösung von Quellsäure mit feuchtem Thonerdehydrat, so entsteht eine neutrale, gelbgefärbte, in der Flüssigkeit unlösliche Verbindung, und bei hinreichender Säure eine saure, in Wasser lösliche. Die letztere, bei gelinder Wärme an der Luft eingedunstet, hinterlässt einen blassgelben, durchsichtigen, wieder in Wasser löslichen Firniss. Vermischt man die Lösung dieses Salzes mit ätzendem Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag, und nach der Abdunstung bleibt ein neutrales Doppelsalz, welches sich vollkommen wieder in Wasser löst. Es hinterlässt nach dem Verbrennen schneeweisse Thonerde. Die neutrale quellsaure Thonerde, mit ätzendem Ammoniak behandelt, zersetzt sich zum Theil; es bildet sich das eben erwähnte Doppelsalz, und basisch quellsaure Thonerde bleibt ungelöst. Wenn die angewandte Quellsäure Quellsatzsäure enthält, so bleibt diese mit der Thonerde verbunden zurück.

*Das Manganoxydulsalz* fällt in Form eines zarten blassgelben Pulvers langsam nieder. Mit Ueberschuss an Quellsäure gibt es ein in Wasser lösliches Salz.

*Das Eisenoxydulsalz* ist löslich in Wasser. Man kann es geradezu aus dem Ocher erhalten, wenn man diesen in Wasser einrührt, und Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit leitet; dabei ist es indess gemengt mit quellsatzsaurem Eisenoxydul. Im luftleeren Raume abgedunstet, hinterlässt es einen ähnlichen Rückstand, wie die vorhergehenden Salze, doch lässt sich dabei die Bildung von Oxydsalz schwer verhindern. Die Quellsäure löst metallisches Eisen sehr schwer und nicht weiter als bis zur Bildung des sauren Salzes. Diese Lösung wurde in einem cylindrischen Gefässe, unter einer Schicht Olivenöl, durch 24stündige Digestion bewerkstelligt. Nach dieser Zeit war das Olivenöl rothgelb geworden, vermuthlich von aufgelöstem Eisensalz, welches darin

zu einer höheren Oxydationsstufe überging. Die Farbe der Flüssigkeit blieb unverändert. Sie wurde mit einem Stechheber aufgesogen. Sie röthete Lackmus und schmeckte wie ein Eisenoxydulsalz. An der Luft bilden sich darin braune Streifen, welche beim Umrühren verschwinden, aber endlich wird alles bräunlich und trübe, und hinterlässt nach Eindunstung ein in Wasser nicht mehr lösliches Oxydsalz, vermuthlich gemengt mit quellsatzsaurem.

*Das Eisenoxydsalz.* Wenn man eine von allem Säureüberschuss freie Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd in Wasser oder eine Auflösung von neutralem Eisenchlorid in Wasser mit einer Lösuug von Quellsäure vermischt, so wird sie auch beim ersten Tropfen trübe. Beim Einfallen gibt die Säure einen dunklen Streifen, ganz wie er von der Luft im Oxydulsalz gebildet wird, verschwindet aber bald, und dafür entsteht ein blasser, rothgrauer Niederschlag. Setzt man viel Quellsäure auf ein Mal hinzu, so entsteht der Niederschlag nicht im Augenblick, sondern erfordert einige Minuten, um sich zu vermehren. Mit quellsaurem Alkali entsteht er sogleich. Nach dem Waschen und Trocknen ist das quellsaure Eisenoxyd erdig, schmutzig weiss, wird aber, wo es feucht wird, wieder rothgrau. Es löst sich vollkommen in Ammoniak. Nach der Abdunstung hinterlässt diese Lösung einen Niederschlag von rothgelber Farbe, woraus das Wasser ein neutrales Doppelsalz auflöst, mit Zurücklassung eines basischen Oxydsalzes, das im Ansehen Eisenoxydhydrat ähnelt. Von feuerbeständigen Alkalien, kohlensauren, wie ätzenden, wird das quellsaure Eisenoxyd zerlegt, ohne vom Ueberschuss des Alkali's aufgelöst zu werden.

Das basische Eisenoxydsalz, welches auf die oben angeführte Weise erhalten wird, besteht aus 1 Atom Quellsäure, 1 Atom Eisenoxyd und 3 Atomen Wasser, von welchen 2 Atome bei + 100° ausgetrieben werden können.

*Das Bleioxydsalz.* Dieses Salz erhält man am besten rein, wenn man eine Lösung von Quellsäure allmälig in kleinen Portionen mit einer schwachen Lösung von essigsaurem Bleioxyd vermischt, so lange, als noch der entstehende Niederschlag bei probenweiser Abfiltrirung einen Stich in's Braune

oder Dunkelgelbe zeigt *). Nachdem dies nicht mehr der Fall ist, tröpfelt man die Quellsäure in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser oder besser noch mit Alkohol, und trocknet ihn im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Trocken ist es ein lichtgraues, in's gelbliche neigende Pulver. Es ist bis zu einem gewissen Grade in Wasser löslich, besonders vor dem Trocknen, so dass das Waschwasser von Bleiessig gefällt wird. Es ist auch löslich in Essigsäure und etwas in Quellsäure, so dass, wenn man essigsaures Bleioxyd in eine Lösung von reiner Quellsäure tröpfelt, der Niederschlag sich vollkommen wieder auflöst, und dies geschieht so lange, bis eine gute Portion Bleisalz hinzugekommen ist. Verdunstet man die Flüssigkeit, so setzt sich ein graues körniges Pulver ab, welches indess nicht krystallinisch ist und sich bei der Berührung in Flocken zertheilt. Dies ist das neutrale Salz; das saure trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein. Basisches essigsaures Bleioxyd fällt aus der Lösung eines quellsauren Salzes basisches quellsaures Bleioxydsalz von fast ganz weisser Farbe. Im luftleeren Raume getrocknet, ist es weiss, mit einem geringen Stich ins rein Gelbe. Eine Lösung von Chlorblei wird von Quellsäure nicht gefällt, wohl aber von quellsaurem Alkali.

*Das Kupferoxydsalz.* Die Quellsäure fällt eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd, aber nicht eine von schwefelsaurem, doch wird auch diese von quellsaurem Alkali gefällt. Der Niederschlag scheint im ersten Augenblick seiner Bildung schmutzig weiss zu seyn, nachdem er sich aber gesammelt hat, ist er lichtgrau, mit einem starken Stich ins Grüne oder Gelbgrüne. Getrocknet hat er dieselbe Farbe, ist aber lichter. Er ist sehr unbedeutend löslich in Wasser, löst sich dagegen leicht in Essigsäure und überschüssiger Quellsäure. Die Fällung ist in der Kälte nicht vollkommen, wird aber auf die im Vorhergehenden erwähnte Weise, durch Erwärmen bis etwa zu + 50° befördert. Wenn man die

*) Aus quellsaurem Kali kann man nicht auf diese Weise zuerst quellsatzsaures Bleioxyd fällen. Es fällt fortwährend mit quellsaurem Bleioxyd gemengt nieder.

Lösung dieses Salzes in Essigsäure in der Wärme eindunstet, bekommt man viel von der rothen Verbindung, welche sich auf Zusatz von Zucker zum essigsauren Kupferoxyd zu bilden pflegt.

Ein saures Salz bildet sich, wenn man Quellsäure mit dem neutralen sättigt; es trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die in Alkohol unlöslich, in Wasser aber löslich ist, und einen sehr unangenehmen Metallgeschmack besitzt. Genau mit einem Alkali gesättigt, gibt es ein lösliches Doppelsalz, zu dessen Bildung dieses Kupfersalz eben so viel Neigung hat, als andere Kupfersalze. Diese Doppelsalze trocknen zu extractähnlichen, metallisch schmeckenden Massen ein. Diese Neigung zur Bildung löslicher Doppelsalze ist die Ursache, weshalb die gänzliche Ausfällung des quellsauren Kupferoxyds so schwierig ist und den Zusatz eines grossen Ueberschusses von essigsaurem Kupferoxyd verlangt. Sie ist auch die Ursache von dem vorhin angeführten Umstand, dass die aus dem Kupferoxyd-Niederschlag abgeschiedene Quellsäure Kalkerde, Talkerde und Mangan enthält, welche als Doppelsalze mit dem Kupferoxydsalze niederfielen. Dies findet beim Bleiniederschlag nicht statt; da aber Bleisalze Vieles fällen, was durch Kupfersalze nicht gefällt wird, so sind letztere zur völligen Abscheidung der Quellsäure von anderen elektronegativen Körpern anwendbarer.

Die Quellsäure gibt auch ein basisches Salz mit Kupferoxyd und man erhält es, wenn die Lösung, welche mit essigsaurem Kupferoxyd vermischt wird, einen abgepassten Ueberschuss an Basis enthält. Es ist schleimig, graugrün, dunkler als das neutrale Salz, und unlöslich in Wasser.

*Das Quecksilberoxydulsalz* bildet einen flockigen gelben Niederschlag, und entsteht in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul sowohl durch freie Quellsäure als deren lösliche Salze. Das *Quecksilberoxydsalz* dagegen scheint löslich zu sein, da eine Auflösung von Quecksilberchlorid weder von Quellsäure noch von deren Salzen gefällt wird.

*Das Silberoxydsalz.* Quellsäure in eine Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd getröpfelt, gibt anfangs keine oder nur eine schwache Trübung; allmälig aber bildet sich ein weissgrauer Niederschlag, welcher nach einigen



Stunden schön, doch etwas dunkel purpurfarben wird. Er schwärzt sich nicht. In diesem Zustand wird er von Salpetersäure farblos, von Ammoniak mit einem Stich in's Gelbe ohne Rückstand gelöst. Vermischt man eine Lösung von quellsaurem Alkali mit salpetersaurem Silberoxyd in der Menge, dass nur ein Theil des Salzes zersetzt wird, so bleibt sie klar, dadurch die Bildung eines löslichen Doppelsalzes andeutend. Diese Lösung hält sich unverändert. Setzt man mehr Silbersalz hinzu, so entsteht das eben erwähnte unlösliche quellsaure Silberoxyd. Da das Porlawasser durch salpetersaures Silberoxyd weinroth wird, so ist ziemlich klar, dass diese Reaction von der Quellsäure herrühre; allein ich habe sie nicht mit künstlich gebildetem quellsauren Natron nachahmen können. Zwar schien die Flüssigkeit nach einigen Tagen purpurroth zu sein; allein als sie ausgegossen wurde, war sie farbenlos, und blos die Innenseite des Glases mit einer durchsichtigen purpurrothen Haut von quellsaurem Silberoxyd in seiner farbigen Abänderung überzogen. Digerirt man die Flüssigkeit, in der sich das quellsaure Silberoxyd gefällt hat, bei oder nahe bei + 80°, so wird der Niederschlag braungelb, nicht durch Bildung von quellsatzsaurem Silberoxyd, sondern durch die eines Silbersalzes von ganz eigner Natur, welches ich indess zu unvollkommen untersucht habe, um darüber etwas mittheilen zu können.

*Quellsatzsäure.* Ich habe angeführt, dass man, nach Ausziehung des Ochers mit Kali und Ansäuerung der Flüssigkeit, durch essigsaures Kupferoxyd das quellsatzsaure Salz dieses Oxydes fällen kann. Dieses wird ein Paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen, welches jedoch dabei jedes Mal gelber durchgeht, weil der Niederschlag, welcher ein saures Salz ist, von reinem Wasser aufgelöst wird, wiewohl er in der Salzlösung nicht löslich ist.

Diesen Niederschlag rührt man noch feucht in wenig Wasser ein und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoffgas. Was ich bei der Quellsäure über die Schwierigkeit der Abscheidung des Schwefelmetalls gesagt habe, gilt auch hier in noch höherem Grade. Man erhält eine dunkelbraune Auflösung, welche, abgedunstet, eine schwarzbraune, gesprungene, meistentheils in der Mitte erhöhte und leicht vom Glase ablassende Masse hinterlässt. Durch Ausziehung mit was-

serfreiem Alkohol kann man in der Wärme die reine Säure von einer geringen Beimengung von Salzen, die zurückbleibt, abscheiden.

Auf dem Filtrum bleibt mit dem Schwefelmetall eine andere Portion Quellsatzsäure, die minder löslich in Wasser ist. Diese wird durch eine Lösung von essigsaurem Kali ausgezogen, welche mit ihr als eine dunkelbraune Flüssigkeit durchgeht. Nach Abdunstung der Lösung zieht man das essigsaure Kali mit Alkohol von 0,86 aus, worin das quellsatzsaure unlöslich ist. Dieser Umstand macht, dass man auch aus einem Gemenge von quellsaurem und quellsatzsaurem Kali recht wohl das erste mit Zurücklassung des letzteren durch Alkohol, den es nicht mehr färbt, ausziehen kann. Aus dem quellsatzsauren Kali kann man sodann die Säure durch Salzsäure abscheiden, welche sie indess nicht vollständig fällt.

Ob die Quellsatzsäure eine eigene Säure oder eine der Aetherschwefelsäure, Indigschwefelsäure u. s. w., analoge sei, muss ich unentschieden lassen, wiewohl die letztere Meinung mir eine überwiegende Wahrscheinlichkeit zu haben scheint. Die beiden Zustände von ungleicher Löslichkeit, in denen man die Quellsatzsäure erhält, scheinen zu beruhen auf dem ungleichen Verhalten zwischen einem, auf Kosten der Luft und der Quellsäure gebildeten Stoff und der Quellsäure, die sich mit ihm chemisch verbindet. Sättigt man z. B. die durch Salzsäure gefällte Quellsatzsäure mit Kali und digerirt das Salz mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, so färbt sich dieses dunkelbraun, die Lösung wird gelb, und gibt mit essigsaurem Kupferoxyd einen Niederschlag, von ganz reinem quellsauren Kupferoxyd. Wenn man dagegen das von dem Schwefelmetall mit essigsaurem Kali Ausgezogene, zuvor von dem löslicheren Theil wohl Ausgewaschene digerirt mit Thonerdehydrat, so wird die Lösung farblos und nur eine Spur von quellsaurem Kupferoxyd daraus gefällt. Wenn quellsatzsaures Bleioxyd durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird, lösen sich auf gleiche Weise Quellsäure und Quellsatzsäure in der Flüssigkeit, die letztere jedoch in geringerer Menge, und das Bleisalz bleibt in Verbindung mit einem grossen Theil von dem die Säure braun färbenden Stoff, welchen weder Säuren noch Alkalien ausziehen, wenn nicht zugleich

das Bleisalz zersetzt wird. Der färbende Stoff scheint von der Quellsäure auf die Schwefelsäure übertragen zu sein, und mit ihr ein neues Bleisalz zu bilden, welches dem quellsatzsauren ähnelt, nur dass darin die Quellsäure durch Schwefelsäure ersetzt ist, vielleicht in einem anderen Atomenverhältniss zu dem färbenden Stoff, als in der Quellsatzsäure. Wenn ferner quellsatzsaures Kali mit essigsaurem Baryt gefällt, der Niederschlag ein Paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen und das Waschwasser mit der durchgegangenen Flüssigkeit vermischt wird, so kann man aus dieser mit essigsaurem Kupferoxyd quellsaures Kupferoxyd fällen. Setzt man das Waschen länger fort, so ist das Aufgelöste nur quellsatzsauer. Dasselbe geschieht mit dem Kalksalz. Bei diesen Versuchen wurde immer die Anwendung einer durch Salzsäure gefällten Quellsatzsäure vorausgesetzt; weil eine andere könnte Quellsäure ausser Verbindungszustand enthalten haben.

Das oben Angeführte würde entscheidend sein, wenn nicht der Vorgang mit gleicher Wahrscheinlichkeit die Deutung zuliesse, dass es eine Verbindung von Quellsatzsäure mit Quellsäure gibt, welche durch stärkere Säuren unzersetzt gefällt wird, aus welcher aber auf angeführte Weise die Quellsäure für sich erhalten werden kann, ohne dass jedoch der zurückgebliebene, braungefärbte Theil deshalb Quellsäure enthält oder aufhört eine eigene Säure zu sein.

Nach dieser Abschweifung kehre ich wieder zur näheren Beschreibung der Quellsatzsäure zurück. Wird die aus dem Kupferniederschlag durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure zur Trockne verdunstet und mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so zieht dieser eine Portion in grösserer Menge aus. Diese ist nach Abdunstung ziemlich leicht löslich in Wasser; die Lösung ist braun, röthet Lackmuspapier stark, schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend, wie Gerbstoff. Trocken ist sie schwarzbraun und rissig, lässt leicht vom Glase ab und gibt ein sehr dunkelrothes Pulver. Der Theil dagegen, den eine geringe Quantität Alkohol ungelöst lässt, löst sich allmälig und mit Hülfe der Wärme in einer grösseren Menge Alkohol; die Lösung hat eine gleiche Farbe, wie die frühere, und hinterlässt auch einen eben so gefärbten Niederschlag, welcher Lackmuspapier

röthet, sich aber wenig in Wasser löst, darin erweicht, und eine hellere Farbe annimmt. Sein Geschmack ist viel schwächer. Beide Lösungen in Wasser werden durch Salzsäure in Flocken gefällt, aber es bleibt viel in der sauren Flüssigkeit gelöst. Sie werden auch von anderen Säuren (doch nicht von Essigsäure) und von Salmiak gefällt, am besten von Säuren und Salmiak zusammen. Es ist die erste von diesen, aus welcher, nach Sättigung mit Alkali, Thonerdehydrat Quellsäure abscheidet; aus der letzteren erhält man dagegen nur eine Spur von ihr und das Ganze verbindet sich mit dem Hydrat. Weder allein, noch mit Zusatz von Salzsäure fällt sie Leimlösung.

Beide werden von Salpetersäure von 1,25 in der Kälte gelöst, stärker und leichter noch in der Wärme. Bei Erwärmung entwickelt sich ein wenig Stickstoffoxydgas. Die anfangs braune Farbe der Lösung wird heller, und hernach kann die Salpetersäure im Wasserbade von ihr abgedunstet werden. Nach Eintrocknung bleibt eine poröse, blasgelbe Masse, welche, gleich der Quellsäure, etwas bitter und säuerlich schmeckt, und nach Sättigung durch Alkali mit essigsaurem Kupferoxyd einen dem quellsauren Kupferoxyd gleichen Niederschlag gibt, aus dem man durch Schwefelwasserstoffgas eine bis zum Verwechseln der Quellsäure gleiche Säure erhält, auf welche ich weiterhin zurückkommen werde.

Die Salze der Quellsatzsäure gleichen in den meisten ihrer Eigenschaften denen der Quellsäure, nur sind sie alle schwarzbraun, und die schwerlöslichen unter ihnen schwerlöslicher als die entsprechenden quellsauren. Wie die Quellsäure treibt sie die Essigsäure aus ihren Verbindungen, und löst sich deshalb in den Lösungen von neutralem essigsauren Alkali, welches dabei sauer wird von freier Essigsäure, die beim Verdunsten fortgeht, so dass der Rückstand ganz neutral ist. In den Lösungen von essigsaurer Kalk- und Baryterde löst sie sich nicht, aber die Flüssigkeit wird sauer, und es bildet sich ein in der salzhaltigen Flüssigkeit unlösliches quellsatzsaures Erdsalz. Aus der grösseren Leichtigkeit, mit der die Quellsatzsäure Niederschläge hervorbringt, sollte man glauben, dass sie eine stärkere Verwandtschaft habe, als die Quellsäure. Jedoch kann dies auch auf der grösseren Schwerlöslichkeit der Verbindungen beruhen, und

wie die quellsatzsauren vorzugsweise aus Lösungen in Wasser niederfallen, so werden die quellsauren vorzugsweise gefällt, wenn man die Lösung der gemengten Säuren in Alkohol mit Lösungen essigsaurer Salze in Alkohol vermischt.

Um das Sättigungsvermögen der Quellsatzsäure zu bestimmen, wurde quellsatzsaures Bleioxyd (gebildet von der schwerlöslicheren Säure), welches nach dem Trocknen bei + 100° in wasserfreier Luft 0,4365 wog, mit Schwefelsäure zerlegt; das dadurch erhaltene braune, schwefelsaure Salz, welches, nach der Glühung in einem offenen Tiegel, graulich war, wog 0,2535. Es wurde erst mit Salpetersäure und dann mit Schwefelsäure behandelt, und wog nun geglüht 0,268. Nach diesen Datis wäre das Atomgewicht der Säure 1693,0 und deren Sättigungsvermögen 5,9. Ein Versuch mit quellsatzsaurem Baryt, jedoch in allzu kleinem Maßstabe angestellt, weil das Salz sich meistentheils beim Waschen auflöste, gab, nach Trocknung des Barytsalzes auf angegebene Weise, Glühen desselben und Sättigung der Baryterde mit Salzsäure, die Hälfte des Gewichts an Chlorbarium, woraus das Atomgewicht der Säure 1642,2 wäre.

Die Quellsatzsäure ist von Hermann analysirt worden; nach ihm besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 62,57 | 14 | 62,11 |
| Wasserstoff | 4,80 | 14 | 5,07 |
| Stickstoff | 15,00 | 3 | 15,41 |
| Sauerstoff | 17,63 | 3 | 17,41 |

Atomgewicht = 1722,9. Sättigungscapacität = 5,80. Auch diese stimmen mit meinen Versuchen, die das Atomgewicht zu 1698,0 und die Sättigungscapacität zu 5,9 ergaben, überein. Aber 1½ Aequivalent Stickstoff in der Säure ist ein weniger wahrscheinlicher Umstand.

*Das Alkalisalz* erhält man am besten neutral, wenn man Quellsatzsäure in essigsaurem Alkali auflöst, die Lösung verdunstet, und aus dem Rückstand das essigsaure Alkali mit Alkohol auszieht. Es trocknet zu einer schwarzen, rissigen, leicht zerreiblichen Masse ein, welche sich im Wasser mit schwarzbrauner Farbe löst. Die concentrirte Flüssigkeit ist etwas schleimig. Es wird von Alkohol so gefällt, dass die Flüssigkeit klar wird.

*Das Ammoniaksalz* wird beim Abdunsten sauer, löst sich dann leicht wieder in Wasser und röthet Lakmuspapier. 100 Theile bei + 100° in wasserfreier Luft getrockneter Quellsatzsäure gaben nach Auflösung in Ammoniak und Eintrocknung im Wasserbade 113,22 Theile wieder. Dies entspricht, nach dem angeführten Atomgewicht, recht nahe dem Hinzutritt von 1 Atom Wasser und einem einfachen Atom Ammoniak, folglich der Bildung von zweifach-quellsatzsaurem Ammoniak. Der Berechnung nach hätten es 112,98 sein müssen. Wenn dieses Salz bei + 100° einem Luftstrom ausgesetzt wird, so geht ferner Ammoniak fort und es löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wsser.

Die quellsatzsauren *Erden* sind schwarzbraune Niederschläge, welche beim Waschen allmälig mit gelber Farbe aufgelöst werden. Verdunstet man die Lösung, so bleibt ein brauner, rissiger Rückstand, welcher sich wieder in Wasser löst. Mit Ueberschuss an Basis bilden sich ganz unlösliche Salze. Quellsatzsaures Alkali kann durch Kalkhydrat ätzend gemacht werden.

Die Quellsatzsäure hat eine besondere Verwandtschaft zum *Thonerdehydrat*. Digerirt man Quellsatzsäure mit diesem Hydrat im Ueberschuss, so wird die Säure ausgefällt. Mit weniger Hydrat erhält man quellsatzsaure Thonerde in der Lösung. Auch wenn man quellsatzsaures Alkali mit diesem Hydrat digerirt, wird sie so vollkommen ausgefällt, dass die Flüssigkeit ihre Farbe verliert, und hierauf nur eine Spur Quellsäure enthält. Der Niederschlag ist schwarzbraun. Nach dessen Verbrennung findet man im Rückstande Alkali und Thonerde, so dass sich also hier ein unlösliches Doppelsalz gebildet hat. Digerirt man die auf diese Weise hervorgebrachte Verbindung mit verdünntem Ammoniak, so wird nichts davon aufgelöst, oder wenn das Ammoniak etwas auflöst, so ist es meist quellsaure Thonerde. Nach Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks bleibt eine braune Masse, aus welcher Wasser ein saures quellsaures Salz von Ammoniak und Thonerde zieht, mit Hinterlassung von quellsatzsaurer Thonerde. Die Quellsäure kann durch essigsaures Kupferoxyd gefällt werden; allein dieser Niederschlag ist ein quellsaures Doppelsalz von Kupferoxyd und Thonerde. Quellsatzsaures Ammoniak mit Ueberschuss an Ammoniak

löst eine Portion Thonerdehydrat auf. Darüber hinaus zugesetzt, fällt das Thonerdehydrat das quellsatzsaure Salz gänzlich. Aus dem Thonerde-Niederschlag habe ich die Quellsatzsäure nicht abscheiden können, weil die Thonerde überall mitfolgt, und Säuren die Verbindung nicht anders lösen, als bei einer Temperatur, bei welcher sie durch ihre Einwirkung die Zusammensetzung der Säure umzuändern scheinen.

Die Quellsatzsäure und ihre Salze fällen die zuvor bei der Quellsäure aufgezählten Metalllösungen auf dieselbe Weise, wie diese letztere Säure, nur sind die Niederschläge braun. Zinnoxydul- und Quecksilberoxydulsalze werden nicht von ihnen gefällt.

*Das Kupferoxydsalz* ist unter ihnen dasjenige, welches ich am meisten studirt habe. Gefällt aus einer durch Essigsäure angesäuerten Lösung ist es ein saures Salz, braun an Farbe und schleimig. Von reinem Wasser wird es in geringer Menge und mit dunkelgelber Farbe aufgelöst. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und hinterläst nach dem Eindunsten einen schwarzen Rückstand, welcher wieder in Wasser löslich ist. Wird die gelbe Lösung mit einer geringen Menge Alkali vermischt, so erhält man einen Niederschlag von anscheinend gleicher Beschaffenheit, der indess das neutrale Salz ist. Mit Ammoniak gibt das in Wasser lösliche saure Salz ein in Wasser lösliches braunes Doppelsalz, das sich nach der Eintrocknung wieder in Wasser löst. Ich habe auch mit Natron ein Doppelsalz erhalten, welches nach der Abdunstung wieder in Wasser löslich ist, und welches einmal, aber späterhin nicht wieder, in dunkelbraunen Schuppen erhalten wurde.

*Das Eisenoxydulsalz* ist ein in Wasser lösliches Salz, welches an der Luft in ein basisches Oxydsalz übergeht. Mit Eisenoxydul verbindet sich die Quellsatzsäure zu einem basischen schwarzen Salz, welches in Flocken niederfällt, wenn quellsatzsaures Alkali, dem etwas ätzendes Ammoniak zugesetzt worden ist, mit einem Eisenoxydulsalz vermischt wird. Es wird an der Luft braun und nimmt ganz die Farbe des Ochers vom Porlawasser an.

*Das Eisenoxydsalz* ist ein schwarzer, flockiger Niederschlag, welcher entsteht, wenn Quellsatzsäure im freien oder gesättigten Zustand zu einer Lösung von neutralem schwe-

felsauren Eisenoxyd gesetzt wird. Dies Salz löst sich mit schwarzer Farbe in ätzendem Ammoniak. Nach Verdunstung zur Trockne bleibt eine schwarze extractähnliche Masse, aus welcher Wasser ein neutrales Doppelsalz auflöst und ein basisches Oxydsalz zurückläst. Auch von ätzendem Kali wird das quellsatzsaure Eisenoxyd im ersten Augenblick gelöst, hernach aber gefällt, und zwar so, dass quellsatzsaures Kali in der Lösung bleibt, und ein basisches Oxydsalz niederfällt. Völlig kann aber doch die Flüssigkeit vom Eisen nicht anders befreit werden, als dass man durch sie einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durchleitet.

Nachdem ich jetzt diese Produkte der Fäulniss beschrieben habe, werde ich deren Aufsuchung in faulendem Vegetabilien, so wie ihre Hervorbringung auf künstlichem Wege anführen. Zu dem Ende habe ich den schwarzbraunen, pulverförmigen Ueberrest eines in einem Moraste vollkommen verfaulten Eichenstammes untersucht. Wasser löste von der schwarzbraunen Erde wenig oder nichts; aber kohlensaures Ammoniak, welches damit digerirt wurde, zerlegte sie langsam unter Entwickelung von Kohlensäuregas. Dadurch entstand eine schwarzbraune Lösung, ganz der von einem quellsatzsauren Salze gleich, welche im Wasserbade eingetroknet, dann wieder in Wasser aufgelöst und filtrirt wurde. Nach der Filtration, die wie bei den zuvor beschriebenen quellsatzsauren Salzen langsam vor sich ging, wurde sie mit Salzsäure gefällt, von dem reichlichen, gelatinösen braunen Niederschlag abfiltrirt und die durchgegangene Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, darauf mit Essigsäure angesäuert, nun mit essigsaurem Kupferoxyd versetzt und der entstandene gelatinöse Niederschlag abfiltrirt. Die durchgegangene klare Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurem Kupferoxyd gefällt, wodurch quellsaures Kupferoxyd niederfiel, welches, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, Quellsäure gab.

Der mit Salzsäure erhaltene gelatinöse Niederschlag wurde zur Abscheidung der sauren Mutterlauge mit mehr Wasser gewaschen, wobei er anfing sich in grösserer Menge aufzulösen. Er löste sich wie die Quellsatzsäure in einer Lösung von essigsaurem Kali, und als die Flüssigkeit zur Verjagung der Essigsäure abgedunstet ward, blieb ein neutra-

les Salz zurück. Nachdem der Ueberschuss des essigsauren Kali's mit Alkohol ausgezogen worden, gab das rückständige Kalisalz bei der trockenen Destillation viel Ammoniak, ganz wie das quellsatzsaure Alkali, dem es in seinem ganzen Verhalten und in allen seinen Reactionen gegen Metallsalze vollkommen glich. Sogar der mit essigsaurem Kupferoxyd erzeugte Niederschlag löste sich beim Auswaschen im Wasser, wie der von der Quellsatzsäure. Ihr Kalisalz gab, mit Chlorbarium und mit Chlorcalcium gefällt, ganz eben solche Niederschläge, wie das der Quellsatzsäure, und aus der gefällten Flüssigkeit und dem Waschwasser konnte, wie bei dem quellsatzsauren Kali angeführt wurde, quellsaures Kupferoxyd gefällt werden.

Ungeachtet dieser Gleichheit fanden sich doch einige Verschiedenheiten, welche nicht erlauben, beide Stoffe für identisch zu halten. Erstlich fällt die Quellsatzsäure nicht so vollständig mit Salzsäure nieder, als dieser Stoff, auch wird sie nicht gelatinös, sondern stellt ein braunes Pulver dar, welches weit löslicher im Wasser ist, als der gelatinöse Niederschlag. Zweitens ist die Quellsatzsäure vollkommen löslich in Salpetersäure, der obige gelatinöse Niederschlag aber nur sehr unbedeutend; und drittens hat der letztere ein weit geringeres Sättigungsvermögen. 100 Theile seiner Verbindung mit Baryterde, bei + 100° in wasserfreier Luft getrocknet, gaben nach Verbrennung und nach Verwandlung des Rückstandes in Chlorbarium von letzterem 28,52; darnach wäre sein Sättigungsvermögen 2,8, gleich dem des Humus, und sein Atomgewicht = 3599,59. Hieraus dürfte man mit Grund folgern, dass es ein Gemeng von Quellsatzsäure und Huminsäure sei.

Die Zerlegung einer Portion dieses stickstoffhaltigen Humus mit Salpetersäure so lange fortgesetzt, als sich noch Stickgas entwickelte, gab nach Abrauchung der Säure im Wasserbade eine graugelbe, aufgeschwollene, trockene Masse, welche sich im Wasser mit dunkelgelber Farbe löste. Sie hatte einen sauren und bitteren Geschmack, und liess einen gelben, pulverförmigen Stoff zurück. Aus der mit Ammoniak neutralisirten Auflösung, welche braun, in's Gelbe fallend war, fällte essigsaures Kupferoxyd nichts. Sie wurde nun im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand wieder in

Wasser gelöst, und die Lösung nach Versetzung mit Essigsäure mit essigsaurem Kupferoxyd niedergeschlagen. Das Gefällte glich quellsatzsaurem Kupferoxyd vollkommen, und gab, nach weiterer Behandlung auf die bereits mehrere Male erwähnte Art, einen dem quellsauren Kupferoxyd ganz gleichen Niederschlag. Völlig dasselbe war der Fall mit dem gelben, durch die Salpetersäure gebildeten, schwerlöslichen Stoff, nach dessen Auflösung in Ammoniak und Abdunstung zur Trockne.

Das auf diese Weise erhaltene quellsaure Kupferoxyd gab, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, eine Säure, welche im Ansehen und Geschmack der Quellsäure glich; wie diese löste sie sich in wasserfreiem Alkohol und färbte sich beim Abdunsten brauner, gab mit Kali ein Salz, welches bei trockner Destillation Ammoniak lieferte, u. s. w., bildete mit Kalkerde ein im Wasser lösliches Salz, welches von überschüssiger Kalkerde gefällt wurde. Neben mehreren anderen die Quellsäure charakterisirenden Eigenschaften fehlte ihr indess eine, welche sehr ausgezeichnet ist, die nämlich, bei Vermischung mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd im Wasser im ersten Augenblick einen braunen, bald verschwindenden Schein, und dann einen blassrothen, fast weissen Niederschlag zu geben. Die hier in Rede stehende Säure gab, im freien, wie im gebundenen Zustand, keinen Niederschlag mit Eisenoxydsalzen. Ganz dasselbe war der Fall mit der Quellsäure, welche aus den Producten der Einwirkung von Salpetersäure auf wirkliche Quellsäure und Quellsatzsäure erhalten wurde. Das erhaltene quellsatzsaure Kupferoxyd gab mit Schwefelwasserstoff einen Körper, welcher ganz der Quellsatzsäure glich, aber Leimlösung fällte, welches die natürliche nicht thut.

Die Gleichheit dieser Producte mit denen, welche bei der Auflösung des Roheisens in Salpetersäure erhalten werden, veranlasste, sie auch mit diesen zu vergleichen. Der braune, in Säuren und Wasser unlösliche Rückstand zeigte sich in ätzendem Ammoniak löslich, ganz wie quellsatzsaures Eisenoxyd. Nach Abdunstung der Flüssigkeit zog Wasser aus dem Rückstand ein neutrales Doppelsalz von Eisenoxyd und Ammoniak aus, mit Hinterlassung eines basischen

Oxydsalzes. Das Ammoniak liess Kieselerde zurück, braun gefärbt von demselben elektronegativen Körper. Die Kieselerde ward fast weiss beim Trocknen. Aus der Eisenlösung wurde durch Fällen und Kochen mit überschüssigem Aetzkali eine gelbbraune, alkalische Flüssigkeit erhalten, welche nach Sättigung durch Essigsäure, mit essigsaurem Kupferoxyd einen graugrünen, leichten, flockigen Kupferniederschlag gab, der quellsaurem Kupferoxyd glich. Dieser wurde durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Säure abgedunstet. Sie war krystallinisch, löslich im wasserfreiem Alkohol, und hinterlies ein Salz, welches den unlöslichen Rückständen bei der Behandlung der Quellsäure mit Alkohol ähnlich war; allein das nach der Verdunstung des Alkohols Zurückbleibende war krystallinisch und enthielt Ammoniaksalz. Das Resultat war also nicht klar.

Dies führte mich zur Behandlung der Kohle mit Salpetersäure. Est ist bekannt, dass dabei ein Theil der Kohle von der Säure gelöst wird, ein anderer aber zurückbleibt, als schwarzbraune, rusähnliche, pulverförmige Masse, welche, wenn ganze Kohlenstücke angewandt werden, deren Form besitzt. Die saure Flüssigkeit wurde mit so viel Wasser verdünnt, dass sie von dem braunen Unlöslichen abfiltrirt werden konnte. Die Lösung ist dunkelbraun und gibt bei Eintrocknung im Wasserbade bekanntlich Gerbstoff. Sie wurde in 2 Theile getheilt, der eine von ihnen durch Verdunstung in Gerbstoff verwandelt, der andere mit Ammoniak übersättigt. Ich werde nun die einzelnen Versuche mit diesen drei Producten beschreiben, und dabei mit dem letzten anfangen.

*1) Lösung in Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak.* Sie liess nichts fallen, als sie mit Essigsäure etwas angesäuert wurde. Essigsaures Kupferoxyd fällte aus ihr einen hellbraunen, gelatinösen Körper in geringer Menge, der nicht näher untersucht wurde. Durch Neutralisation der Essigsäure und neuen Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd erhielt ich nur noch eine geringe Quantität desselben hellbraunen Niederschlags. Essigsaures Bleioxyd fällte einen schwachen gelblichen, ziemlich reichlichen Niederschlag, welcher gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die abgeschiedene Säure war gelb. Sie wurde abgedunstet,

da sie aber bei einer gewissen Concentration sauer schmekte wie eine Mineralsäure und nach dem Eindunsten zur Syrupsdicke anfing, sich mit Blasen zu erfüllen, die nach Stickstoffgas rochen, so wurde sie mit Ammoniak neutralisirt, dessen Ueberschuss verdunstet, die Masse in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd versetzt, wodurch ein voluminöser, quellsaurem Bleioxyd gleichender Niederschlag entstand, der, gesammelt, gelber als gewöhnlich war. Letzteres rührte her von einem besonderen, gelben Stoff, welcher für sich nicht von Bleisalzen gefällt wird, der Quellsäure aber in ihrem Niederschlag mit folgt. Das Gefällte wurde gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die Lösung unter der Luftpumpe abgedunstet. Sie gab nun eine gelbe, rissige Säure, welche wie Quellsäure schmeckte, bei eintägigem Aussetzen der Luft aber nicht erweichte, und beim Einkochen wieder mehrere Blasen bekam. Diese Säure enthielt also zugleich eine andere, aber ihre Auflösung verhielt sich zu Reagentien, wie wenn sie wirklich Quellsäure enthielt, die Niederschläge mit essigsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd waren ganz denen jener gleich, und letzterer ward purpurfarben. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd gab sie beim Einfallen einen dunklen Schein, wie die Quellsäure, aber der Niederschlag verschwand und die Flüssigkeit ward klar. Indess bildete sich doch ein oder das andere Mal ein Niederschlag darin, der dem quellsauren Eisenoxyd so ähnlich war, dass er wohl für dasselbe genommen werden konnte, aber er war in ätzendem Ammoniak nur zum Theil löslich. Sie gab auch, bei Uebersättigung mit Kalkwasser, eine gelbe, unlösliche Verbindung.

2) *Künstlicher Gerbstoff, übersättigt mit Ammoniak.* Zur Abscheidung der anhängenden Salpetersäure wurde der Gerbstoff ein Paar Mal in Wasser gelöst und im Wasserbade abgedunstet, und dann erst mit Ammoniak gesättigt. Auch wurde zuvor sein Verhalten zu Leimlösung untersucht; er gab damit einen reichlichen Niederschlag. Die Lösung in Ammoniak wurde zur Trockne verdunstet; der Rückstand war eine schwarzbraune, rissige Masse, ähnlich einem Gemenge von quellsaurem und quellsatzsaurem Ammoniak. Sie löste sich vollkommen im Wasser. Versetzt mit etwas Essigsäure

sigsäure und dann mit essigsaurem Kupferoxyd, gab sie einen Niederschlag, der quellsatzsaurem Kupferoxyd ähnlich, aber nicht so löslich, wie dieses, im Wasser war. Nachdem dieser abgeschieden war, liess sich, unter Beachtung der zuvor genannten Vorsichtsmasregeln, quellsaures Kupferoxyd abscheiden, und aus diesem durch Schwefelwasserstoffgas eine Säure darstellen, die ganz der Quellsäure glich. Sie löste sich in wasserfreiem Alkohol mit Hinterlassung eines quellsauren Salzes. Die aus dem Alkohol durch Verdunstung wieder erhaltene Säure hatte eine dunkelgelbe Farbe, schmeckte genau, wie Quellsäure, wich aber doch in folgenden Reactionen von ihr ab. Sie fällte essigsaures Kupferoxyd ganz unbedeutend, bevor sie neutralisirt worden, und liess schwefelsaures Eisenoxyd und salpetersaures Silberoxyd ungefällt; allein das in Alkohol unlösliche Salz gab, in Wasser gelöst, mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen Niederschlag von quellsaurem Eisenoxyd.

Die Flüssigkeit, aus welcher das quellsaure Kupferoxyd gefällt worden, gab mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag. Durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, hinterliess sie eine gelbe Lösung, welche essigsaures Ammoniak enthielt, und einen brennbaren gelben Farbstoff, welcher ohne die Gegenwart der Quellsäure nicht mit Blei niederfiel, nicht einmal mit Bleiessig. Salpetersaures Ammoniak fand sich nicht darin. Der künstliche Gerbstoff war also durch Einwirkung des Alkalis zerlegt in einen gelben Stoff, und in 2 Säuren, welche ganz der Quellsäure und der Quellsatzsäure glichen.

3) *Der gefällte braune Stoff, welcher von der Salpetersäure bei ihrer Einwirkung auf die Kohle nicht gelöst wird.* Dieser ist theils ein feines Pulver, theils von der Form der angewandten Kohlenstücke. Nach dem Trocknen gleicht er vollkommen Rus. Die Kohlenstücke fallen bei dem geringsten Druck von einander. Er ist im geringen Grade löslich in Wasser, weit löslicher aber in wasserfreiem Alkohol, nach dessen Verdunstung er als rissige Masse zurückbleibt. Er röthet Lackmuspapier. Er ist sowohl in freiem Alkali, z. B. im Ammoniak, als in essigsaurem Ammoniak ohne Rückstand löslich. Die Lösung sieht aus, wie die eines quellsauren Salzes. Eine Portion von ihm, im Ammo-

niak gelöst und eingetrocknet, gab eine rissige, schwarze Masse, die quellsaurem Ammoniak vollkommen glich, sauer reagirte, und von Wasser wieder gelöst wurde. Die trockne Masse wurde mit Alkohol von 0,86 ausgezogen, welcher sich dadurch gelb färbte. Aus der alkoholischen Lösung fällte essigsaures Bleioxyd eine Portion quellsaures Bleioxyd, worin sich die Quellsäure in der Abänderung befand, dass sie die richtige Reaction mit Eisenoxydsalzen gab. Die ausgefällte Lösung, welche gelb war, wurde durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit; dann abgedunstet, hinterliess sie eine Salzmasse, die durchdrungen war von einem brandgelben Stoff. Wasserfreier Alkohol löste zugleich den gelben Farbstoff und einen Theil des Salzes. Das Salz war salpetersaures Ammoniak.

Die in Alkohol unlösliche Ammoniakverbindung verhielt sich in allen Stücken wie quellsatzsaures Ammoniak. Der braune, unlösliche Stoff war also durch Sättigung mit Ammoniak zerlegt worden in Salpetersäure, einen gelben, von Kupfer- und Bleisalzen nicht fällbaren Stoff, und in 2 Säuren, die der Quellsäure und der Quellsatzsäure glichen. Ein anderer Theil des braunen Stoffs wurde in essigsaurem Kali gelöst, durch Zusatz von Weingeist gefällt, der Niederschlag mit schwachem Weingeist gewaschen, getrocknet und darauf der trocknen Destillation unterworfen, wobei er eine ammoniakalische Flüssigkeit gab.

Ein anderer Theil desselben Salzes wurde mit essigsaurem Baryt gefällt und der Niederschlag wohl gewaschen. Aus der filtrirten Flüssigkeit und dem Waschwasser wurde durch Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd quellsaures Kupferoxyd gefällt. Die Barytverbindung war im Waschwasser weit weniger löslich, als der wirkliche quellsatzsaure Baryt. 29,9 Theile derselben, auf die zuvor angeführte Weise zerlegt, gaben 10,6 Chlorbarium. Darnach hätte die Säure das Atomgewicht 2708,7, und das Sättigungsvermögen 3,7. Sie ist folglich keine Quellsatzsäure, auch nicht dieselbe, wie die von verfaultem Holz. — Sie wird auch aus ihren Auflösungen weit vollständiger durch Säuren gefällt, und von Salpetersäure wenig oder gar nicht gelöst. Von gleicher Art ist die, welche bei Auflösung des Gusseisens in Salpetersäure entsteht.

*Aus der eben angeführten Untersuchung scheint zu folgen, dass sowohl Humus als Kohle bei Behandlung mit Salpetersäure eigene Producte liefern, über deren Natur diese Versuche zwar nichts ausmachen, die aber das gemein haben, dass sie bei Sättigung mit Alkali oder gar nur mit essigsaurem Alkali und nachheriger Eintrocknung durch die Verwandtschaft des Alkali's eine solche Aenderung in ihrer Zusammensetzung erfahren, dass dadurch 2 stickstoffhaltige Säuren, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Quellsäure und der Quellsatzsäure haben, gebildet werden, nebst einem gelbgefärbten Stoff, dessen Untersuchung bei Seite gesetzt wurde, obgleich er in bestimmter Menge sich den durch die Säuren bewirkten Niederschlägen einmengt.

Ob diese beiden Säuren wirklich Quellsäure und Quellsatzsäure sind, nur abgeändert in einigen ihrer Eigenschaften durch die Verbindung mit einem anderen Stoff, oder, ob sie zu 2 Säuregattungen von nahe verwandten Eigenschaften, aber verschiedenartiger Zusammensetzung gehören, nach Art der verschiedenen pflanzlichen Gerbsäuren, — oder endlich, ob die Quellsäure darin dieselbe ist, wie die durch Verfaulen organischer Stoffe entstehende, nur verunreinigt mit einem möglicherweise abscheidbaren Stoff, und ob die der Quellsatzsäure gleichenden Stoffe verschieden oder einander ähnlich sind, und zu der grossen Klasse von Körpern gehören, welche wir Absätze oder Apothema nennen, — sind Fragen, welche durch das Vorhergehende nicht positiv beantwortet werden, von denen aber die letzte am wahrscheinlichsten ist.

Haenle hat bei der Untersuchung eines eisenhaltigen Wassers, welches in einem auf dem Gute Spierlinsrain, in der Nähe von Lahr, gegrabenen Brunnen vorkommt, eine der Quellsäure ähnliche organische Säure gefunden, die aber durch mehrere Eigenschaften bestimmt davon verschieden ist, und daher Brunnensäure (Acidum puteanum) von ihm genannt worden ist. Diese Säure scheidet sich aus dem Wasser mit Eisenocher, woraus man sie durch Kochen mit kaustischem Kali erhält; aus der neutralisirten Auflösung wird diese Säure nicht, wie es mit der Quellsäure der Fall ist, durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, aber vollständig durch neutrales essigsaures Bleioxyd. Der braune Niederschlag

wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die erhaltene braune Flüssigkeit verdunstet; die Brunnensäure bleibt dann in Gestalt eines firnissartigen Ueberzugs auf dem Glase zurück, wovon sie sich leicht in glänzenden, durchscheinenden, gelbbraunen Stücken ablöst. Sie ist geruchlos, schmeckt stark sauer und zugleich etwas zusammenziehend, löst sich leicht in Wasser, röthet Lackmus stark, ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, und wird dadurch aus einer concentrirten Lösung in Wasser gefällt. Sie gibt bei der trocknen Destillation Ammoniak, welches vorzüglich bemerkbar ist, wenn man vorher ein wenig kaustisches Alkali zusetzt. Mit den Alkalien gibt sie extractähnliche Salze. Das Salz mit Ammoniak wird beim Abdunsten sauer. Eisenoxydul erzeugt damit ein lösliches, Eisenoxyd ein unlösliches, Eisenoxyd und Ammoniak aber ein lösliches Doppelsalz. Mit Bleizucker und auch mit Bleiessig gibt sie einen reichlich weissen, ins Gelbe sich ziehenden, mit essigsaurem Kupferoxyd einen schmutzig weissgelben Niederschlag. Da keine Fällung mit brunnensaurem Kali geschieht, so scheint ein lösliches Doppelsalz zu existiren. Salpetersaures Silber erzeugt damit einen schmutzig braungelben, in kaustischem Ammoniak löslichen Niederschlag. Nach dieser Untersuchung will es scheinen, als gäbe es mehrere Arten solcher Säuren, die, wie die flüchtigen Fettsäuren, ein gemeinschaftliches Genus bildeten.

In dem Mineralwasser von Tatenhausen hat Brandes einen Körper gefunden, welcher mit den vorhergehenden viel Aehnlichkeit hat, der sich aber doch in verschiedenen Beziehungen davon unterscheidet. Er setzt sich in Verbindung mit Eisenoxyd ab in dem Mase, als das in diesem Wasser gelöste kohlensaure Eisenoxydul sich höher oxydirt. Man sammelt diesen Absatz, schlämmt ihn, um Sand und Erde davon zu trennen, und digerirt ihn mit verdünntem kaustischen Kali, welches die organischen Körper auflöst und Eisenoxyd zurücklässt. Neutralisirt man die filtrirte Auflösung mit Essigsäure, so bildet sich ein Niederschlag von Huminsäure, den man von der Flüssigkeit abfiltrirt. Dann verdunstet man die Flüssigkeit bis zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, der essigsaures Kali auflöst. Der dabei zurückbleibende organische Körper besitzt folgende Eigenschaften: Er löst sich in Wasser, und die dunkelbraune



Auflösung hinterlässt ihn beim Verdunsten in Gestalt einer schwärzlichbraunen, Pech ähnlichen, im Bruch glänzenden Masse. Sie besitzt fast keinen Geschmack, und liefert Ammoniak bei der trocknen Destillation. In wasserfreiem Alkohol und Aether ist sie unlöslich; wasserhaltiger Alkohol löst davon eine kleine Menge auf. Salpetersäure löst sie mit Zersetzung auf unter Bildung von ein wenig Pikrinsalpetersäure. Schwefelsäure löst sie nur wenig auf und zersetzt sie nicht. Zu den Salzbasen hat dieser Körper eine so grosse Verwandtschaft, dass seine wässrige Lösung nicht allein die Salze der Metalloxyde und Erden, sondern auch die Salze der alkalischen Erden fällt. Fast alle diese Niederschläge sind braun; der mit Kupferoxyd ist blau, der mit Nickeloxyd grün. Die Lösung dieses Körpers wird auch durch Galläpfelaufguss gefällt, und ist nicht der Fäulniss unterworfen. Dieser Körper, welchen Brandes in nicht von Alkali befreitem Zustande studirt hat, zeigt allerdings einige Aehnlichkeit mit der Quellsäure, aber sein Verhalten zu Kupferoxyd und Gerbsäure unterscheidet ihn davon.

*Allgemeine Bemerkungen über die Dammerde.* Das Gemenge von den oben abgehandelten Stoffen mit der obersten Erdschicht wird Dammerde oder schwarze Gartenerde genannt. Die Ackererde ist eine Schicht von ersterer auf einer Erdschicht, die keinen Humus enthält, deren Fruchtbarkeit auf ihrer Reichhaltigkeit an Humus beruht. Die Pflanzen vermindern unaufhörlich die Menge der organischen Reste in der Erde, und wenn, wie es eigentlich beständig bei der Ackererde geschieht, die darauf gewachsenen Pflanzen weggenommen werden, so wird die Erde zuletzt bis zu einem solchen Grade ausgesogen, dass sie nichts mehr trägt. Daher müssen die Aecker gedüngt werden, wobei die animalischen Ueberreste vom Vieh, der Mist, nach und nach in Quellsäure, Quellsatzsäure, Humin und Huminsäure umgewandelt werden und das ersetzen, was durch die Ernte verloren gegangen ist. Die Pflanzenphysiologen haben die Bemerkung gemacht, dass die Pflanzen ziemlich gut ohne Humus fortkommen, bis ihre Geschlechtsverrichtungen beginnen; nachdem aber diese vor sich gegangen sind und der Saamen sich bildet, nehmen sie aus der Erde eine grosse Menge von Bestandtheilen der Dammerde auf, und fehlen diese, so fällt die

Blüthe ab, ohne Früchte zu geben. Die Versuche von de Saussure über die Dammerde scheinen zu erweisen, dass die drei eben erwähnten Bestandtheile derselben, durch die abwechselnd überhandnehmende Einwirkung von Wasser und Luft, in einander übergehen können. Wasser verwandelt in feuchter Gartenerde einen Theil unlösliches Humin in Huminsäure, was nach und nach in dem Mase geschieht, dass der grösste Theil des Humins auf diese Weise auflöslich wird. Die Luft bildet in Berührung mit dem Aufgelösten wieder Humin. Die Humuskohle, welche in Berührung mit der Luft einen Theil davon in Kohlensäure umwandelt, wird dadurch in Humin und Huminsäure umgeändert, und hierin scheint ein Theil der nützlichen Wirkungen zu bestehen, welche der Landmann durch die Bearbeitung der Ackererde gewinnt, wobei sie, durch das Pflügen aufgelockert und frei von Vegetation, der ungehinderten Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Auf diese Weise nehmen alle Theile der Dammerde an der Ernährung der Pflanzen Theil, während wahrscheinlich die Auflösung der Huminsäure und des huminsauren Kalks, vielleicht auch des Thonerdesalzes, dasjenige ist, was von den Wurzeln der Pflanzen unmittelbar aufgesogen wird. Diese Auflösung dringt bei starkem Regen, und oft tief, in die unterliegenden Schichten von unfruchtbarer Erde; sie ist aber dadurch nicht für das Pflanzenleben verloren, denn die Wurzeln der Bäume suchen sie auf und bringen sie als Nahrung für ihre Vegetation wieder zurück.

Hermann hat eine Ackererde analysirt, die einen grossen Theil vom südlichen Russland und Sibirien bedeckt, und sich weit in Ungarn erstreckt. Die Russen nennen sie *Tschornosenn.* Ihre gewöhnliche Mächtigkeit ist 1 bis 2 Fuss, aber es gibt Stellen, wo sie eine Tiefe von mehreren Lachtern hat. Im feuchten Zustande ist sie schwarz, in trocknem braun, wie Umbra. Von folgenden analytischen Resultaten bezeichnet A eine Erde, die noch nicht cultivirt worden war, B eine langcultivirte aber nie gedüngte und also etwas mager gewordene Erde, und C eine Erde, die von demselben Felde, wie B, aber aus noch etwas grösserer Tiefe, als bis zu welcher der Pflug eindringt, genommen worden war.

| | | A. | B. | C. |
|---|---|---|---|---|
| Sand | | 51,84 | 53,38 | 52,77 |
| Thon | Kieselerde | 17,80 | 17,76 | 18,65 |
| | Thonerde | 8,90 | 8,40 | 8,85 |
| | Eisenoxyd | 5,47 | 5,66 | 5,33 |
| | Kalkerde | 0,87 | 0,93 | 1,13 |
| | Talkerde | 0,00 | 0,77 | 0,67 |
| | Wasser | 4,08 | 3,75 | 4,04 |
| Säuren, die mit Eisenoxyd und Thonerde verbunden waren | Phosphorsäure | 0,46 | 0,46 | 0,46 |
| | Quellsäure | 2,12 | 1,67 | 2,56 |
| | Quellsatzsäure | 1,77 | 2,34 | 1,87 |
| | Huminsäure | 1,77 | 0,78 | 1,87 |
| Humusextract | | 3,10 | 2,20 | 0,00 |
| Humin und Wurzeln | | 1,66 | 1,66 | 1,66 |

Die Erfahrung hat gezeigt, dass sowohl Kalkhydrat als kohlensaurer Kalk, mit der Erde gemengt, die Vegetation auf solcher gekalkten Erde befördern. Die Chemie hat zwar noch nicht völlig diese Wirkung erklären können; indessen weiss man so viel aus der Erfahrung, dass durch die Gegenwart dieser alkalischen Erde, oder statt ihrer von gewöhnlicher Asche, der Humusgehalt der Erde in demselben Verhältniss verzehrt wird, als die Vegetation an Ueppigkeit zunimmt; man hat daraus geschlossen, dass die Kalkerde theils der Pflanze als ein Reizmittel zu grösserer Thätigkeit, theils als ein chemisches Reagens diene, wodurch die Bestandtheile der Dammerde in dem Wasser, wovon die Erde durchtränkt, und welches von den Pflanzenwurzeln aufgenommen wird, auflöslicher werden. Daher kann man das Kalken nicht ein Düngen nennen, weil es nur dazu beiträgt, aus der Erde schneller ihre für die Pflanzen als Nahrung dienenden Bestandtheile aufzunehmen, weshalb auch, wenn das Kalken wirklichen Nutzen bringen soll, neues Material zu Humus in solche Erde, auf die der Kalk wirken soll, gebracht werden muss. Ein anderer Einfluss dieser Erde oder des Alkali's in der Asche besteht darin, dass die organischen Materien, welche noch nicht in Humus umgewandelt worden sind, durch Einwirkung der Base schneller in jene verwandelt werden.

Auch vom Gyps hat man gefunden, dass er die Fruchtbarkeit der Erde vermehrt, besonders wenn Hülsenfrüchte darauf gebaut werden. Es ist nicht glaublich, dass dieses

neutrale Salz auf dieselbe Weise wie die Kalkerde wirke, und es ist unbekannt, wie es die vortheilhaften Wirkungen hervorbringt, die man aus Erfahrung davon kennt.

Die Dammerde hat die Eigenschaft, bis zu ¾ ihres Gewichts Wasser enthalten zu können, ohne nass auszusehen, und sie hat, wie Holzkohle, das Vermögen, aus der Luft hygroscopisches Wasser zu condensiren. Diese Eigenschaft verdankt sie dem eingemengten Humus, welcher eine der kräftigsten hygroscopischen Substanzen ist, die es gibt. Humus kann sein doppeltes Gewicht Wasser aufnehmen und sieht trocken aus, und nach dem Austrocknen saugt er innerhalb 24 Stunden aus der Luft, je nach ihrem hygrometrischen Zustand, von 80 bis 100 Proc. seines Gewichts Wasser ein. Diese Eigenschaft beruht auf seiner pulverförmigen, leichten, lockeren Beschaffenheit, und fehlt oder ist bedeutend verloren bei Humin, das durch chemische Behandlung glasigen Bruch bekommen hat. Diese physische Eigenschaft des Humus ist für das Pflanzenleben von der äussersten Wichtigkeit; denn in Folge derselben behält er das Wasser in der Erde zurück, verhindert seine Verdunstung, und dieses hält wahrscheinlich die Wurzelenden der Pflanzen zu ihrer Verrichtung im Stande.

Man pflegt die Dammerde in fette oder fruchtbare und in saure einzutheilen. Erstere ist die gewöhnlichste, letztere dagegen ist eine seltene Erscheinung. Sie trägt entweder gar nichts, oder nur wenige kleine Moose. Sie bildet sich eigentlich an sumpfigen Stellen. Sie hat im Allgemeinen dieselben Bestandtheile, wie die gute, statt aber dass in derselben die Huminsäure mit Kalkerde, und bisweilen auch anderen Basen verbunden ist, so ist sie hier mit Säuren verbunden, welche, nach Einhof's Versuchen, Essigsäure und Phosphorsäure sind. Sie hat deshalb die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen, und gibt nach dem Verbrennen Phosphorsäure in der Asche. Bei der trocknen Destillation gibt sie viel saure Flüssigkeit, die essigsaures Ammoniak enthält, und wird solche saure Dammerde mit Wasser vermischt und destillirt, so röthet das davon erhaltene Destillat das Lackmuspapier, und enthält auch dann essigsaures Ammoniak. Gegen Einhof's Erfahrung erklärt Sprengel, dass saurer Humus nur aus Mangel an Basen entstehe, und dass seine saure

Reaction der von ihm angenommenen Humussäure und keiner fremden Säure angehöre. Eine unfruchtbare, saure Dammerde aus der Ebene von Eckerud in Elfsborgs Gouvernement (Schweden), die v. Pontin analysirte *), enthielt das Humin mit Essigsäure, Aepfelsäure und Phosphorsäure vereinigt. Die Auflösung der in kochendem Wasser löslichen Bestandtheile der Erde liess beim Vermischen mit Kalkhydrat zugleich die Säuren und das Humin fallen, so dass das Wasser nur Spuren von essigsaurem Kalk und von Kalkhydrat enthielt. Als aber durch den in Wasser aufgeschlämmten Niederschlag Kohlensäuregas geleitet wurde, blieb das Humin mit dem gebildeten kohlensauren Kalk ungelöst, während sich eine schwach gelbliche Auflösung bildete, die nach dem Abdampfen ein Kalksalz hinterliess, aus welchem Alkohol essigsauren Kalk auszog und ein in Wasser lösliches, gummiähnliches Kalksalz hinterliess, das sich wie äpfelsaurer Kalk verhielt. Nach dem Verbrennen des Humin-Kalkes und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, gab diese Auflösung mit Ammoniak eine kleine Menge phosphorsauren Kalk. Der grösste Theil des sauren Humus wurde von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Kalkhydrat schlug daraus das Humin nieder, ohne ein Kalksalz aufgelöst zu lassen; als aber der ausgewaschene Niederschlag verbrannt und in Salzsäure aufgelöst, und diese Auflösung, nach Verjagung der Kohlensäure, mit Ammoniak vermischt wurde, fiel sehr viel phosphorsaurer Kalk nieder. Diese Versuche bestätigen demnach die Angabe von Einhof.

Die saure Dammerde wird durch Mengung mit Kalk, Asche, und auch Erde, fruchtbar, da sie gewöhnlich fast nur aus Humus besteht. Sprengel's Angabe, dass sie aus Mangel an Basen entstehe, ist gewiss richtig, ohne dass aber daraus folgt, dass ihre Säure nicht auf etwas anderem, als einer dem Humin eigenen sauren Natur beruhe. Die Asche der sauren Dammerde enthält immer viel Kieselerde.

Man hat auch einer harzigen Dammerde als einer eigenen Abart erwähnt. Oft enthält die Dammerde kleine Mengen von Harz und Wachs, die von Pflanzen herrühren, deren Harz und Wachs entweder gar nicht oder erst nach viel längeren Zeiträumen verweset.

*) Kongl. Landtbruks-Academiens Annaler, 1813. pag. 240.

Sprengel fand bis zu 10 oder 12 Proc. Harz und Wachs in Dammerde, die von *Erica vulgaris* und *tetralix* gebildet war. De Saussure fand Harz im Humus von *Rhododendron Chrysanthum*, und v. Pontin fand in der eben erwähnten schwarzen Dammerde von Eckerud 8,75 Proc. von einem Harz, das leicht zu einer pechartigen Masse von angenehmem aromatischen Geruch schmolz. Diese Einmengung von Harz ertheilt der Dammerde die Eigenschaft, eine Weile mit Flamme zu brennen.

2. Producte der Fäulniss unter Wasser.

Ganze und frische Pflanzenstoffe, in Wasser versenkt, widerstehen der Fäulniss sehr lange. Wir haben Beispiele von in Wasser versenkten Pfählen, von versunkenen Fahrzeugen u. dergl., die sich Jahrhunderte lang erhalten haben. Darauf beruht die Sicherheit, womit man auf einen aus Pfählen unter Wasser gebildeten Grund bauen kann. Indessen gehen mit solchen Pflanzenstoffen beständige Veränderungen vor sich, und die Zerstörung ist wohl verzögert, aber nicht aufgehoben. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass wenn man nach dem Eintreten der wärmeren Jahreszeit in den Boden stehender Wasser einen Stock steckt, sich Luftblasen entwickeln, die auch schon von selbst hier und da aufsteigen. Sammelt man sie auf, so findet man, dass sie Kohlenwasserstoff mit dem geringsten Kohlengehalt ($CH^4$) sind. Ihre Entwickelung rührt von den auf dem Boden liegenden oder mit Erde gemengten organischen Stoffen her, die nach und nach verfaulen und sich dabei in eine Art von schwarzer Dammerde verwandeln, die man Sumpferde oder Schlamm nennt. Sie fühlt sich zart an und ist, wenn sie nicht mit fremden Materien gemengt ist, schwarz, schrumpft beim Trocknen stark zusammen und hat meist die Eigenschaft, auf der Haut eine Reitzung hervorzubringen, wodurch sich jene mit vielen kleinen rothen Pocken bedeckt. Aus diesem Grunde wendet man sie an vielen Orten zu den sogenannten Schlammbädern an. Ihre Bestandtheile sind noch nicht so untersucht worden, dass man sie mit denen der in der Luft gebildeten Dammerde vergleichen könnte. Lampadius hat einen solchen Badeschlamm von Kleinschirma analysirt und dessen

Bestandtheile mit denen der Dammerde gleich gefunden. Als Bestandtheile desselben gibt er an:

| | |
|---|---|
| Unzerstörte faserige Pflanzensubstanz . . . . . . | 4,32 |
| Quellsaure Kalkerde, mit kochendem Wasser ausgezogen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,33 |
| Quellsaure und quellsatzsaure, so wie huminsaure Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul . . . . . . . . . . . . . . | 6,02 |
| Humin . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,01 |
| Kohlensaure Kalkerde, mit Salzsäure ausgezogen . . | 1,23 |
| Feinen Granitsand . . . . . . . . . . . . . . | 2,12 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 82,06 |
| | 99,09 |

Ein anderes Product von der Verwesung im Wasser ist der *Torf*. In gewissen Sümpfen geht während des Sommers eine Vegetation vor sich, die nach dem Vergehen allmälich im Wasser fault und eine Schicht von kohliger Masse bildet, die nach und nach zunimmt, so dass sich der Sumpf mit einer Art losen Schlamms erfüllt, auf dessen Oberfläche sich neue Vegetationen bilden, wieder vergehen und so das Torflager vergrössern, bis endlich auf diese Weise der Wasserbehälter zuwächst. In warmen Climaten, wo die Vegetation üppig ist und der Beitrag eines jeden Jahres zur Vergrösserung der Torfmasse folglich grösser ist, ist dieser Vorgang nicht so langsam; in kälteren Ländern dagegen geschieht dies langsamer, und zur Bildung eines einigermasen bedeutenden Torflagers sind Jahrhunderte nöthig. Der T o r f ist eigentlich wegen seiner Anwendung als Brennmaterial merkwürdig geworden, und der Landmann, der nach und nach seine Torflager zum Verbrennen ausgräbt, glaubt, dass sie in einem halben Menschenalter wieder zuwachsen; aber diese Hoffnung ist ungegründet und von zuverlässigen und sorgfältig angestellten Beobachtungen widerlegt.

Die Bestandtheile des Torfs sind: einige, zufälligerweise im Sumpfwasser aufgelöst gewesene Salze von verschiedener Art, worunter man nicht selten Eisenvitriol und Gyps findet, und eine eigene brennbare Materie, welche die Torfsubstanz selbst ausmacht. Sie ist schwarz, zuweilen schwarzbraun, enthält, wie der Humus, viel Wasser, schrumpft beim Trocknen stark zusammen, und wird lose zusammenhängend

und leicht zerreiblich. Bei der trocknen Destillation gibt sie, nach Bergsma, Kohlensäuregas, Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoffgas, ungefähr zu 16 Proc. vom Gewicht des Torfs, 25 Proc. saures, brenzliches Wasser, mit Essigsäure und bisweilen Ammoniak, 8 Proc. brenzliches Oel, 37 Proc. Kohle und 12 Procent Asche. Man hat die Bemerkung gemacht, dass diese Asche kein Kalisalz enthält. Angezündet, brennt der Torf glimmend, wie Zunder und unter Verbreitung eines unangenehm riechenden Rauchs. In Wasser ist er unauflöslich. Auf Lackmuspapier reagirt er oft sauer. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird er mehrentheils ohne anderen Rückstand, als die erdigen Einmengungen, aufgelöst. Diese Auflösung unterscheidet sich characteristisch von der des Humus darin, dass wenn die alkalische Flüssigkeit concentrirt ist, die Torfsubstanz darin zu einer gelatinösen Masse aufquillt, welche die sämmtliche Flüssigkeit einsaugt, und dass wenn diese Masse nachher mit warmem Wasser vermischt wird, sie sich zu einer braunen Flüssigkeit auflöst, die nach der Concentration durch Abdampfen wieder gelatinirt. Diese Auflösung wird von Mineralsäuren gefällt, und der Niederschlag enthält die angewendete Säure in chemischer Verbindung; aber nach Brandes und Gruner wird sie nicht von Essigsäure gefällt, auch wenn diese im Ueberschuss zugesetzt wird. Dampft man die mit Essigsäure gesättigte alkalische Auflösung zur Trockne ab, so zieht Alkohol aus der Masse kein essigsaures Kali aus, und sie löst sich auch nicht wieder in Wasser auf. Vor dem Eintrocknen fällt aus der Auflösung Kalkhydrat die Torfsubstanz, und wird der Niederschlag verbrannt, in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak versetzt, so erhält man etwas phosphorsauren Kalk. Einhof hat gezeigt, dass die Säure in der Torfsubstanz, gleichwie im sauren Humus, theils Essigsäure, theils Phosphorsäure ist. Ausser dieser eigenen Substanz enthält mancher Torf durch Alkohol ausziehbares Harz und Wachs, und noch unzerstörte Pflanzentheile, die nach Auflösung der Torfsubstanz in Alkali zurückbleiben. Die Menge der nach dem Verbrennen des Torfs zurückbleibenden Asche ist verschieden gross, von 30 Proc. und darüber, bis 8 und 10 Proc. vom Gewicht des getrockneten Torfs. Sie besteht aus Kieselerde, Eisenoxyd, phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk,

Thonerde, und nicht selten Gyps und schwefelsaurem Eisen. Zuweilen finden sich unter dem Wasser, bedeckt von Torflagern, grosse Ansammlungen von unvollkommen zerstörten Pflanzentheilen aller Art, z. B. Aeste, Zweige, Blätter, Früchte, besonders Nüsse, welche so erkennbar sind, dass ihre Abstammung mit Sicherheit bestimmbar ist. Ihre Pflanzenfaser ist gewöhnlich so wohl erhalten, dass man sie durch Behandlung mit Lauge und darauf mit Chlor vollkommen weiss bekommen und, auf dieselbe Weise wie Stroh, zu groben Papierarten und Papp anwenden kann.

### 3. Producte der Fäulniss unter der Erde.

Wir verstehen hierunter, wie ich schon anführte, die Ueberreste vergangener und von der Erdoberfläche gänzlich verschwundener, organischer Körper aus dem Pflanzenreich. Von solchen sind hier zu erwähnen: Braunkohle, Bernstein, Retinit, Honigstein, Steinkohle, Erdpech oder Asphalt, Naphtha, Petroleum und eine eigene Substanz in Mineralwassern.

Die Braunkohlen (Lignite) gehören zu den jüngsten dieser Ueberreste, und liegen zwischen dem Diluvium oft auf Thon oder Sandstein und unter Sand und Thon. Sie scheinen aus umgestürzten Wäldern entstanden zu sein, die Baumstämme darin liegen häufig alle in einer Richtung, oft aber auch ohne Ordnung durch einander. Wo sie ihre äussere Gestalt beibehalten haben, was jedoch seltener der Fall ist, sind sie durch die aufliegenden Erdschichten platt gedrückt. Schon öfters hat man in den Braunkohlen, der Form nach, noch so wohl erhaltene Früchte gefunden, dass man daran diese Bäume für eine zum Geschlehht *Areca* gehörende, aber jetzt nicht mehr existirende Palmenart erkennen konnte. Indessen sind ohne Zweifel diese Bäume nicht immer von einerlei Art gewesen, und die Bernstein führenden Lignitlager scheinen hauptsächlich aus der natürlichen Familie der Coniferen gewesen zu sein, deren Zapfen man nicht selten darunter antrifft. Göppert hat selbst darzulegen gesucht, dass sie der Gattung *Pinus* angehören. Oft haben sie noch in einem solchen Grade die Holztextur beibehalten, dass auf dem Querbruch die Saftringe noch ganz deutlich sind, und bei anderen, wo man sie nicht mehr sieht, kommen sie doch durch Behandlung mit Salpetersäure hervor.

Die Braunkohlen haben übrigens ein verschiedenartiges Aussehen. Manche sind grossentheils in eine braune, erdige, dem Humus ähnliche Substanz, dessen Bestandtheile oder wenigstens ihnen ähnliche Stoffe sie enthalten, verwandelt. Von der Art ist das in der Nähe von Köln vorkommende mächtige Lager einer Substanz, welche als Farbe, unter dem Namen von Umbra (*Terre de Cologne*) gebraucht wird. In dieser Masse liegen, unordentlich zerstreut, zusammenhängende Palmbaumstämme. An anderen Orten besteht die Braunkohle aus einer Masse mit glasigem Bruch, die man bituminöses Holz (Jayet, Surturbrand) nennt, und worin der Bruch der Saftringe glänzender als das Uebrige ist. Zuweilen findet man Alles in eine formlose, schwarze, gesprungene Masse verwandelt.

Die Braunkohlen verbrennen mit Hinterlassung von viel Asche, die nicht selten Spuren von Kalisalzen enthält. Bei der trocknen Destillation geben sie die gewöhnlichen Destillationsproducte des Holzes, aber in geringerer Menge, und lassen eine Kohle zurück, die oft mehr als die Hälfte vom Gewicht der Braunkohle ausmacht, und wovon die von einigen Braunkohlenarten, wie die gewöhnliche Holzkohle, das Vermögen besitzt, Gase aufzusaugen und aus Flüssigkeiten färbende und riechende Stoffe wegzunehmen. Ueber die chemische Natur der Braunkohle haben wir keine oder nur unvollständige Untersuchungen. Bei Untersuchung einer sogenannten bituminösen Braunkohle, von Arran, fand Jameson, dass daraus Wasser $^1/_5$ ihres Gewichts einer braunen, extractartigen Substanz auszog, die sauer reagirte, und deren Auflösung von Salzsäure, Kalkwasser, Chlorbarium, schwefelsaurem Eisenoxyd, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde. Der im Wasser unlösliche Theil gab an Ammoniak- und Natron-Auflösung $^2/_5$ vom Gewicht der Braunkohle von einer braunen Substanz ab, welche die Eigenschaften des Humins zu haben schien, und $^2/_5$ blieben in Gestalt eines unlöslichen, kohlenartigen Holzes zurück, welches nach dem Verbrennen eine aus schwefelsaurem Kalk und Eisenoxyd bestehende Asche hinterliess. Bei der Untersuchung eine Lignits von Preusslitz im Herzogthum Anhalt-Cöthen fand Bley, dass Wasser daraus 0,008 von einer braunen, extractähnlichen, bitteren Substanz, zugleich mit

ein wenig Chlornatrium, Chlorcalcium und schwefelsaurer Kalkerde auszog. Aether zog 0,045 eines blassgelben, wachsähnlichen Stoffs aus, der in Alkohol, so wie in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich war. Darauf zog Alkohol 0,050 eines graubraunen, schmierigen Fetts aus, welches sich nicht in Kalilauge auflöste. Bei der trocknen Destillation wurde ein ammoniakalisches Liquidum erhalten, neben verschiedenen gewöhnlicheren Destillationsproducten von Holz. Das Brandöl hatte jedoch mehr Aehnlichkeit mit Petroleum, als mit dem gewöhnlichen Brandöl von Holz.

Die Braunkohlen kommen nicht selten mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Alaun, sowohl Ammoniak- als Kali-Alaun, durchdrungen vor, enthalten ausserdem Schwefelkies, seltener Schwefelzink und Bleiglanz. Die Gebirgsformationen Schwedens lassen nicht füglich Braunkohlen erwarten. Nur da, wo sich die südöstliche Küste von Schonen unter die Ostsee senkt, und wo Nilson Spuren von Braunkohlenlagern gefunden zu haben glaubt, scheint eine solche Formation anzufangen *).

Die Braunkohlen führen, wiewohl nur sparsam, noch einige andere Substanzen, die hier erwähnt zu werden verdienen, nämlich Bernstein, Retinit, Bergtalg und Honigstein.

*Bernstein* kommt in Braunkohlenlagern auf Grönland, in Preussen, in Frankreich, in der Schweiz u. a. Stellen vor. Bei Traheniѐres im Hennegau hat man ihn in Thon gefunden, sparsam gemengt mit braunkohlenähnlichen Ueberresten von Bäumen, die zu den Coniferen zu gehören schienen. Der meiste wird von der Ostsee an ihren südlichen Küsten, in

*) Als hierher gehörend verdient noch ein blättriges, brennbares Fossil Erwähnnng, welches zunächst unter der Dammerde, bei Melilli auf Sicilien, vorkommt und wegen des üblen Geruchs, den es beim Verbrennen verbreitet, Dysodil (an Ort und Stelle Merda di Diavolo) genannt worden ist. Es bildet grau- oder grüngelbe, zuweilen von Wurzeln durchdrungene Blätter, schwillt in feuchter Luft auf und zerfällt, ist weich und etwas elastisch, von 1,14 bis 1,25 spec. Gewicht, ist leicht entzündlich und verbrennt mit lebhafter Flamme und Rauch, der wie Asa foetida riecht, und lässt dabei eine leicht zerdrückbare Masse von der Form des Blattes zurück. In Wasser zerfällt es zu einer knetbaren Masse. Weder Säuren noch Alkohol ziehen etwas aus. Es scheint ein, mit einem, vielleicht schwefelhaltigen, Erdpech durchdrungener Thonschiefer zu sein.

Preussen, vorzüglich zwischen Königsberg und Memel, ausgeworfen. Man hat ihn selbst schon bisweilen an den scandinavischen Stränden gefunden. Es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass sich in dem Becken der Ostsee Braunkohlenlager befinden, deren Kohlen durch die Einwirkung des Wassers zerfallen und weggeschwemmt werden, während der darin eingeschlossene Bernstein durch die Bewegung des Wassers bei Stürmen sich allmälig an den nächsten Stränden ansammelt. Er kommt ausserdem an mehreren Stellen in dem jüngeren oder oberen Erdlager in kleineren Mengen und ohne Braunkohle vor. — Ueber die Abstammung des Bernsteins hat man viel gestritten. Es scheint nun keinem Zweifel mehr unterworfen, dass er von der Baumart, mit welcher er vorkommt, herstammt, und dass er ursprünglich ein durch Auflösung in einem flüchtigen Oel flüssiges Harz oder ein natürlicher Balsam gewesen ist. Der Beweise dafür gibt es sehr viele. Oft enthält der Bernstein die Abdrücke von den Zweigen und der Rinde, an denen er herabgeflossen und erstarrt ist, und im Innern enthält er oft eine Menge von Insecten eingeschlossen, unter welchen es manche so zarte gibt, dass sie nicht so frei in der Masse hätten liegen können, wenn diese nicht sehr dünnflüssig gewesen wäre. Von diesen Insecten finden sich, so viel man bis jetzt weiss, keine lebende Arten mehr. Zu Upsala wird in der Naturaliensammlung der Gesellschaft der Wissenschaften ein Stück Bernstein aufbewahrt, welches eine entwickelte Blumenkrone von einer unbekannten phanerogamen Pflanze einschliesst. Der Bernstein ist also ursprünglich den Harzen, die noch heut zu Tage aus den Bäumen ausfliessen, ähnlich gewesen, und in seinen Eigenschaften nähert er sich am meisten dem Copal.

So wie der Bernstein natürlich vorkommt, bildet er theils farblose, theils hellgelbe und theils dunkelbraune, durchscheinende, theils milchweisse, undurchsichtige Stücke, und oft findet man bei ein und demselben Stück alle diese äusseren Verschiedenheiten. Er ist etwas härter, als die gewöhnlichen Harze, nimmt Politur an, und wird daher häufig zu Schmucksachen verarbeitet. Durch Reiben wird er stark elektrisch; der Name Elektricität rührt von Elektron, der griechischen Benennung für Bernstein, her. Sein spec. Gewicht ist von 1,065 bis 1,070. Werden grössere Stücke in einem Mörser zerstossen,

zerstossen, so dunsten sie von den frischen Oberflächen den Geruch eines aromatischen flüchtigen Oels aus, der mit dem des Pfefferöls Aehnlichkeit hat, was aber nur während des Pulverns bemerkbar ist und nachher ganz verschwindet. In offener Luft erhitzt, schmilzt er bei + 287°, entzündet sich und verbrennt mit klarer Flamme und nicht unangenehmem Geruch. Er lässt sich nicht schmelzen, ohne dabei verändert zu werden, und geschieht das Schmelzen mit gehöriger Vorsicht in Glassgefässen, so sieht man, dass er dabei zugleich ins Kochen kommt, und dabei Dämpfe theils von Wasser, theils von einem flüchtigen Oel, und theils von Bernsteinsäure ausstösst, wovon ich bei Zerstörung der Pflanzenstoffe durch trockene Destillation reden werde. Es bleibt dabei ein klares, geschmolzenes, etwas bräunliches und durchscheinendes Harz zurück, welches *Colophonium succini* genannt wird, in Alkohol fast ganz unauflöslich, in Aether nur unvollständig, und am vollständigsten und mit braungelber Farbe in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich ist. Die letzteren lassen dabei eine durchsichtige, gelbe, aufgequollene, elastische Masse zurück, die nach Verdunstung des Oeles erhärtet und dann ungeschmolzenem Bernstein ähnlich ist. Die Menge davon vermindert sich um so mehr, je länger und vollständiger man den Bernstein schmilzt. Wird der Bernstein langsam in Leinöl bis zum Kochen desselben erhitzt, so erweicht er, lässt sich biegen und nimmt Eindrücke an, ohne dabei zu schmelzen oder sich zu zersetzen. Undurchsichtige Stellen werden dabei meist klar. In diesem Zustand springt er durch Temperaturwechsel wie Glas, wenn man ihn nicht mit dem Leinöl bis zur gewöhnlichen Temperatur sehr langsam erkalten gelassen hat.

Der Bernstein enthält ein Gemische von mehreren Substanzen, nämlich: ein flüchtiges Oel, zwei in Alkohol und Aether lösliche Harze, Bernsteinsäure und einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen, bituminösen Stoff, welcher seinen Hauptbestandtheil ausmacht. Sie können auf folgende Art getrennt werden: der Bernstein wird zu äusserst feinem Pulver gerieben, was im Allgemeinen ganz schwer ist, und dann in einem verschlossenen Gefässe mit Aether digerirt, welchen man erneuert, so lange er noch etwas aufnimmt. Nach Heyer werden auf diese Art 10 bis 12 Proc. vom Gewicht

des Bernsteins ausgezogen. Wird diese blassgelbe Auflösung in Aether dann in einer Retorte mit etwas Wasser vermischt und der Aether abdestillirt, so bleibt, nach Verflüchtigung allen Aethers, auf dem Wasser ein weiches, durchsichtiges, an dünnen Rändern fast farbloses, in grösserer Masse gelbes Harz zurück, welches beim Stossen wie Bernstein riecht und an den Fingern klebt. Dieses Harz ist ein natürlicher Balsam, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es noch ein Antheil von dem ursprünglichen natürlichen Balsam ist, woraus sich der Bernstein mit der Länge der Zeit gebildet hat, und welches, durch Umschliessung des veränderten und erhärteten Theiles, vor der Zerstörung bewahrt worden ist. Es verliert allmälig seine Klebrigkeit, erhält sich aber sehr lange weich und riechend. Hat man es mit den Fingern berührt, so haftet der Geruch mehrere Stunden lang daran. — Wird dieser Balsam, nach Abdestillirung des Aethers, mit dem Wasser erhitzt, worauf er in der Retorte schwimmt, so gehen langsam, mit dem überdestillirenden Wasser, einige Tropfen eines flüchtigen Oels über, welches in bedeutender Menge in Wasser löslich ist, und der Balsam ändert sich dabei, wie Terpenthin, in ein Harz um, welches nach dem Erkalten der Flüssigkeit blassgelb, undurchsichtig und so spröde ist, dass es sich zwischen den Fingern zu Pulver reiben lässt.

Das Wasser, worauf das Harz in der Retorte schwimmt, ist sauer. Filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen, krystallisirt daraus Bernsteinsäure, die sich also im Bernstein fertig gebildet findet, und nicht, wie man im Allgemeinen vermuthet hat, erst durch die trockne Destillation desselben entsteht *). Unverdorben hat überdies gezeigt, dass sie sich auch vermittelst einer Auflösung von Kali in Alkohol ausziehen lässt.

Das in die Vorlage überdestillirte Wasser mit den Oeltropfen gibt, bis zu 0° abgekühlt, nicht mehr Oel. Es hat einen starken, angenehmen Geruch nach Pfefferöl und Ros-

---

*) Ich habe schon angeführt, dass Lecanu und Serbat Bernsteinsäure in den Destillationsproducten von Terpenthin gefunden haben, und Unverdorben hat sie nachher ohne Destillation darin gefunden. Sie möchte daher wohl öfter in Balsamen und Harzen von Coniferen vorkommen.

marin, schmeckt anfangs kühlend und hintennach aromatisch wärmend, und hinterlässt auf der Zunge ein Stechen, welches einige Zeit anhält.

Das von dem flüchtigen Oel geschiedene Harz ist sehr leicht schmelzbar und erweicht in kochendheissem Wasser, so dass es zusammenfliesst. Zum Schmelzen erfordert es eine starke Hitze und wird nach dem Erkalten durchsichtig. Es wird leicht von Alkali aufgelöst, wenn das Harz in Ueberschuss zugesetzt wird, aber seine Verbindung mit Alkali ist in einer, freies Alkali enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Zur Trockne verdunstet, hinterlässt diese Auflösung einen hellen klaren Firniss, wovon Wasser nur einen Theil auflöst, während ein anderer Theil als eine aufgequollene, schleimige Materie ungelöst bleibt. Sie können beide vermittelst einer Säure von Alkali geschieden werden.

Diese beiden Harze lassen sich auch mit Hülfe von Alkohol von 0,84 trennen, indem dieser in der Kälte das eine mit Hinterlassung des grössern Theiles vom andern auflöst, oder löst man sie zusammen mit Hülfe von Wärme auf, so fällt das eine beim Erkalten pulverförmig heraus, und bei freiwilliger Verdunstung setzt sich noch mehr ab. Zuletzt bleibt eine klare gelbe Auflösung, die nach fortgesetzter Abdampfung ein klares, etwas weiches, nach dem flüchtigen Oel des Bernsteins noch riechendes Harz zurücklässt. Dieses Harz schmilzt sehr leicht, indem es schon bei + 100° flüssig wird. Es ist sowohl in Alkohol als Aether leicht auflöslich, in Alkali löst es sich mit hellgelber Farbe auf, und nach dem Abdampfen erhält man eine klare bernsteingelbe Masse, die wieder in Wasser und Alkohol auflöslich ist, dabei aber eine schleimige Materie absetzt, wenn sie noch von dem pulverförmigen Harz enthält. Die Auflösung vom Harz-Kali wird vom freien Alkali gefällt. Salzsäure schlägt das Harz als eine sehr voluminöse, gelatinöse Masse nieder, welche nach dem Trocknen fast weiss ist und glasigen Bruch hat. Beim Schmelzen gibt sie Wasser und wird gelb.

Das pulverförmig abgesetzte Harz ist im wasserfreien Alkohol leichter auflöslich; es setzt sich aus einer im Kochen gesättigten Auflösung pulverförmig ab, und eine Auflösung davon hinterlässt dasselbe bei freiwilligem Verdunsten in Gestalt eines schneeweissen, leichten und voluminösen Pulvers.

Es schmilzt schwer und wird etwas gelblich, aber nach dem Erstarren nicht völlig klar. Von Alkali wird es aufgelöst, die Auflösung ist farblos, wird von mehr Alkali gefällt, und beim Abdampfen gibt sie eine weisse, nicht durchsichtige Masse, die im Wasser aufschwillt, sich aber nur theilweise auflöst. Säuren scheiden aus dieser Verbindung ein Harzhydrat ab, welches noch feucht halbdurchsichtig ist. Die Einmischung dieses Harzes zu dem gelben macht ihre in kochendheissem Wasser zusammengeschmolzene Masse unklar und undurchsichtig, und bewirkt, dass ein Tropfen von der gemeinschaftlichen Auflösung dieser Harze in Alkohol, nach dem Abdampfen auf Glas, einen weissen, erdigen Ueberzug hinterlässt. Zwischen diesem Harz und dem entsprechenden aus dem Dammarharz (Bd. VII. p. 63) findet eine so grosse Analogie statt, dass sie die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen dürfte.

Der Theil des Bernsteins, welcher nicht vom Aether aufgelöst wird, kann Bernsteinbitumen genannt werden; es ist in Alkohol, in flüchtigen und fetten Oelen, so wie in Auflösungen von kaustischem Alkali, unauflöslich. Es bildet ein gelbes, leichtes Pulver, welches noch die Haupteigenschaften des Bernsteins hat. In offner Luft erhitzt, wird es geröstet und braun, mit dem Geruch nach gebranntem Fett, ohne zu schmelzen. In einem Destillationsgefäss erhitzt, gibt es ein farbloses, brenzliches Oel und schmilzt zu einer dunkelbraunen Masse, welche bei fortgesetzter Destillation sich fast gänzlich in ein gelbliches, brenzliches Oel verwandelt, das fast während der ganzen Operation nach Wachsöl, zuletzt aber nach Bernsteinöl riecht. Es hinterlässt sehr wenig Kohle. Wird die Operation unterbrochen, sobald das Bernsteinbitumen völlig geschmolzen ist, so erhält man eine harzartige Masse, die nach dem Erkalten in kleinern Stücken wie Colophon durchsichtig ist. Sie ist leicht zu pulvern, und ihr Pulver wird höchst elektrisch. Diese harzartige Substanz macht den Hauptbestandtheil des geschmolzenen, zu Firniss gebräuchlichen Bernsteins aus. Alkohol zieht daraus eine sehr geringe Menge eines gelben, sehr leicht schmelzbaren, höchst unbedeutend in Alkali auflöslichen Harzes aus. Aether löst hierauf einen bedeutenden Theil davon auf, und hinterlässt eine braune, klebrige Masse. Nach Abdampfung

des Aethers bleibt ein durchsichtiges, hartes, gelbbraunes Harz zurück. Der vom Aether nicht aufgelöste Theil wird sowohl von Terpenthinöl als von Naphta Petrolei, mit Zurücklassung einer hellgelben, durchsichtigen, elastischen, in allen diesen Flüssigkeiten unlöslichen Materie, aufgenommen, die, nach Verdunstung des Oels, dunkel und hart wird, und wie unverändertes Bitumen aussieht. Terpenthinöl und fette Oele lösen mit Hülfe der Wärme das geschmolzene Harz leicht und mit Hinterlassung der eben erwähnten elastischen Materie auf. Wasserfreier Alkohol schlägt aus dieser Auflösung das Meiste nieder, und auch Aether bewirkt darin einen, wiewohl geringern Niederschlag.

Das Bernsteinbitumen hat mit der Bd. VII. 76. erwähnten Substanz einige Aehnlichkeit, die bei dem Bleichen und Fällen einer Auflösung von Gummilack in Alkali durch Chlor gebildet wird, und die bei der Auflösung des gebleichten Harzes in Alkohol zurückbleibt. Diese Substanz gibt beim Schmelzen in einem Destillations-Gefässe, gleich wie das Bernsteinbitumen, ein braunes, durchsichtiges Harz, aus dem Alkohol einen geringen Antheil, Aether darauf mehr, und Terpenthinöl zuletzt eine rothgelbe, harzartige Substanz aufnimmt, und endlich eine braune, elastische Materie ungelöst lässt, die nach dem Trocknen hart wird und noch unveränderte oder nicht hinreichend veränderte ursprüngliche Masse zu sein scheint.

Der hauptsächliche Unterschied zwischen den Eigenschaften des Bernsteinbitumens und der Substanz im Gummilack liegt in der Auflöslichkeit des letztern in Alkali, wobei es wieder zu Harz wird. Wird aber das Bernsteinbitumen mit kaustischer Lauge vermischt und abgedampft, bis die Bernsteinmasse mit dem Kalihydrat schmilzt, so bekommt man, unter Ausstossung einer gewissen Menge brenzlichen Oels, ein Harz-Alkali, welches, zu Pulver gerieben, seinen Ueberschuss von Alkali an Wasser abgibt. Die alkalische Auflösung ist farblos, mit Salzsäure gesättigt, gibt sie einen geringen, leicht schmelzbaren Niederschlag, der stark nach Bernsteinöl riecht, und in der Flüssigkeit bleibt eine geringe Spur von Bernsteinsäure; er scheint indessen nicht dem Bernsteinbitumen anzugehören, sondern nur ein aus dem weniger feinen Pulver unausgezogener Rückstand zu sein.

Das Harz-Alkali löst sich in lauem und reinem Wasser mit brauner Farbe und nur mit Zurücklassung von unverändertem Bernsteinbitumen auf. Abgedampft erhält man eine braune, gesprungene Masse, welche sich von dem Glase ablöst und, nach der Auflösung in Wasser, mit Salzsäure einen schleimigen, weissgrauen Niederschlag gibt. Dieser ist ein Harzhydrat, welches beim Schmelzen Wasser abgibt, und nach dem Erkalten ein hartes, durchsichtiges, dunkelgelbes Harz gibt, das in geringer Menge in wasserfreiem Alkohol mit gelber Farbe und grösstentheils in Aether, so wie vollkommen in Terpenthinöl auflöslich ist.

Das Verhalten des Bernsteins zu andern Körpern ist, nachdem man seine Mischung kennen gelernt hat, leichter zu verstehen. Wasser wirkt durchaus nicht darauf und zieht keine Spur von Bernsteinsäure aus. Wasserfreier Alkohol zieht daraus dieselben Stoffe wie Aether aus, aber der Bernstein muss äusserst fein gepulvert sein, denn die Körner erweichen nicht, und das Lösungsmittel kann nicht die Körner vom Pulver durchdringen, die einen sichtbaren Durchmesser haben. Die Auflösung in Alkohol ist hellgelb, und lässt nach dem Abdampfen in der Wärme ein klares, gelbes und weiches Harz zurück. Wird sie mit Wasser vermischt, so wird sie milchicht, und bleibt auch nach dem Abdestilliren des Alkohols so, scheidet aber eine Portion blassgelbes Harz ab. Die milchichte Flüssigkeit muss zur Trockne abgedampft werden, wodurch eine pulverförmige, etwas zusammenhängende Substanz erhalten wird, aus der Wasser Bernsteinsäure auszieht, und das, was dabei ungelöst bleibt, ist dem grössten Theil nach das im kalten Alkohol schwerlösliche, pulverförmige Harz. Die Auflösung im Wasser gibt nach dem Abdampfen eine blassgelbe, saure, bitterschmeckende, extractartige Masse, aus der Ammoniak eine gelbe, im Wasser unlösliche Substanz abscheidet, und aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man durch Abdampfen saures, bernsteinsaures Ammoniak in reinen Krystallen.

Nach Unverdorben wird das Bernsteinpulver mit brauner Farbe von kalter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst. Wasser schlägt daraus den grössten Theil mit gelber Farbe nieder. Der Niederschlag enthält eine Portion chemisch gebundener Schwefelsäure, und gibt, ausser den übrigen Pro-

ducten des Bernsteins, bei der trocknen Destillation etwas Schwefelwasserstoff. Das was von dem Wasser aus der Säure nicht gefällt wird, bleibt bei dem Sättigen der Säure im Wasser aufgelöst und gleicht Extractivstoff, wird aber nicht von Blei- oder Zinnsalzen gefällt. Wird eine Auflösung von Bernstein in Schwefelsäure gekocht, so bekommt man, wie gewöhnlich, Gerbstoff und Kohle. Salpetersäure verwandelt den Bernstein in einen harzähnlichen Körper, und löst ihn dann auf.

Wird fein geriebenes Bernsteinpulver mit einer Auflösung von kaustischem oder kohlensaurem Alkali gekocht, so wird wenig oder kein Harz ausgezogen, aber sehr viel Bernsteinsäure. Aus dem ungelösten Bernsteinpulver zieht reines Wasser Harzalkali heraus, und lässt dann Bernsteinbitumen ungelöst. Ich bin überzeugt, dass man durch Kochen von äusserst fein geriebenem Bernstein mit einer alkalischen Lauge, und Ausziehen des ungelösten Theils mit warmer verdünnter Salzsäure, alle Bernsteinsäure aus dem Bernstein erhalten kann, ohne Nachtheil für die Anwendbarkeit des Rückstandes zum Schmelzen für die Bereitung von Bernsteinfirniss. Digerirt man Bernsteinpulver mit in Alkohol aufgelöstem Kalihydrat, so wird das Harz-Alkali mit der Säure in der Flüssigkeit aufgelöst, aber ersteres wird durch Wasser grösstentheils gefällt.

Drapiez hat die Zusammensetzung des Bernsteins folgendermassen angegeben: Kohlenstoff 80,59, Wasserstoff 7,31, Sauerstoff 6,73, Asche 3,27, (bestehend aus 1,54 Kalkerde, 1,1 Thonerde, 0,63 Kieselerde), Verlust 2,1.

Diese Angaben können nur Approximationen sein, da sie von Analysen der durch trockene Destillation erhaltenen Producte des Bernsteins, und von den relativen Quantitäten, die Drapiez von diesen Producten vom Bernstein von Trahenières erhielt, abgeleitet worden sind.

Der Bernstein wird, ausser zu Schmucksachen, in der Pharmacie zur Bereitung verschiedener, besonders durch seine trockene Destillation erhaltener Heilmittel, und in den Künsten zu Bernsteinfirniss angewendet. Zu letzterem Endzweck schmilzt man den Bernstein bei sehr gelinder Hitze, bis dass er vollkommen flüssig ist, ohne aber braun gebrannt zu sein, und löst dann einen Theil des so erhaltenen Harzes in 3 Th.



guten Leinölfirniss auf, und verdünnt darauf die Auflösung mit Terpenthinöl.

*Retinit* oder *Retinasphalt* wird ein fossiles Harz genannt, welches weniger häufig mit den Braunkohlen vorkommt. Es bildet länglich runde Stücke, bisweilen mehrere Loth schwer, umgeben von einer unebenen, schmutziggrauen Rinde; es hat einen harzartigen Bruch, meistens aber von geringerem Glanz als gewöhnliches Harz, ist selten durchsichtig; bisweilen durchscheinend, und meistens undurchsichtig von grauer, graugelber, brauner oder rother Farbe. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,07 und 1,35. Der Retinit schmilzt ziemlich leicht, aber schwerer als gewöhnliches Harz, entzündet sich leicht, und brennt mit leuchtender, rusiger Flamme, mit Rauch und einem nicht unangenehmen, dem von Bernstein ähnlichen Geruch. Nach dem völligen Verbrennen hinterlässt er ein wenig Asche. Man kann nicht annehmen, dass alle in den Braunkohlenlagern verschiedener Länder gefundenen Harze dieselbe Gleichheit in der Zusammensetzung haben sollen, wie z. B. Bernstein, welcher bloss aus einer einzigen Species zu bestehen scheint, aber ihre Zusammensetzung stimmt darin überein, dass sie, wie der Bernstein, aus zwei Harzen bestehen, einem in Alkohol, am besten aber im wasserfreien Alkohol und im alkoholhaltigen Aether löslichen, und einem andern in diesen unlöslichen, deren relative Quantitäten veränderlich sind.

Die vollständigste Untersuchung vom Retinit ist die von Bucholz mit einer in einem Braunkohlenlager bei Halle gefundenen Art. 100 Theile davon, als Pulver mit wasserfreiem Alkohol behandelt, hinterliessen 9 Theile unaufgelöst. Der aufgelöste Theil war ein Harz, welches noch den allgemeinen Charakter der Pflanzenharze hatte. Nach Abscheidung des Alkohols hatte es eine gelbbraune Farbe, war im Wasser unauflöslich, in Alkohol von 0,833 auflöslich, aber um so viel mehr in warmem als in kaltem, dass die im Kochen gesättigte Auflösung beim Erkalten ganz dick wurde; im kalten wasserfreien Alkohol war es eben so leicht auflöslich, wie im warmen. Die Farbe der Auflösung war rothgelb. Von reinem Aether wurde dieses Harz sehr unbedeutend aufgelöst; aber der gewöhnliche unrectificirte Aether von 0,78 löste es eben so gut wie wasserfreier Alkohol auf. Terpen-



thinöl und Petroleum lösten dasselbe ebenfalls nicht auf; fette Oele nahmen dasselbe mit Hülfe der Wärme, aber doch nur schwer auf. Mit Alkali verband es sich leicht, aber die Verbindung war in alkalischem Wasser unlöslich, und schied sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Reines Wasser löste die Verbindung leicht mit braungelber Farbe auf, und ein Zusatz von Alkali schlug sie wieder nieder. — Der in Alkohol unlösliche Theil des Retinits war in Wasser unlöslich. In kochendem reinen Aether von 0,715 wurde eine sehr geringe Quantität aufgelöst, die sich beim Erkalten wieder niederschlug. Kochende Oele lösten denselben schwer auf, und auch kaustisches Kali nahm denselben im Kochen auf. Erhitzt schmolz er schwierig, zersetzte sich dabei und wurde, unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs, schwarz. — Bei trockner Destillation erhielt Bucholz von dem ganzen Retinit ein braungelbes Oel von der Consistenz des Leinöls, welches zuletzt braun und dick wie Syrup wurde; ferner einige Tropfen sauren Wassers mit Essigsäure, ohne Ammoniak und ohne Bernsteinsäure, und es entwickelte sich Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoffgas.

Ein anderer Retinit von Bovey in England, von Hatchet untersucht, gab 55 Th. in Alkohol löslichen, und 42 unlöslichen Harzes, welches Hatchet Bitumen nannte, und welches, nach Johnston, beim Verbrennen 13 Th. weisser, aus Thonerde und etwas Kieselerde bestehender Asche hinterlässt. Nach demselben bildet das in Alkohol lösliche Harz mit den Basen Salze, und seine Zusammensetzung ist = $C^{31} H^{14} O^{3}$. Ein anderes vom Cap Sable in Nordamerika, untersucht von Troost, gab $55\frac{1}{2}$ in Alkohol löslichen, und $42\frac{1}{2}$ unlöslichen Harzes, nebst $1\frac{1}{2}$ Asche, aus Thonerde und Eisenoxyd bestehend.

Thomson hat ein ähnliches, aber in seinem chemischen Verhalten abweichendes fossiles Harz von Highgate-Hill in England beschrieben. Es ist gelbbraun, durchsichtig, harzglänzend, härter als Colophon, weicher als Copal, von 1,046 spec. Gewicht, ohne Zersetzung schmelzend, wobei es nicht unangenehm riecht, und ohne Rückstand mit Flamme verbrennend. Von Alkohol wird es sehr unbedeutend aufgelöst und von Wasser gefällt. Von Aether wird es undurchsichtig, weiss, leicht zerdrückbar, ohne sich aber bedeutend auf-

zulösen. Von Schwefelsäure wird es verkohlt. Salpetersäure zersetzt dasselbe, wobei ein Theil mit rother Farbe ungelöst bleibt, ein anderer sich auflöst und von Wasser gefällt wird. Von Essigsäure, so wie von Alkalien, wird es nicht aufgelöst. Dieses Harz fand sich in einzelnen Klumpen bei Durchgrabung eines hohen Hügels, und es ist wahrscheinlich nicht von gleichem Ursprung, wie das in Braunkohlenlagern vorkommende.

*Bergtalg* (Hatchetin, Schererit) kommt sehr selten vor; man hat ihn in England bei Merthyr-Tydwill, in Schottland bei Loch-Fyne (am letztern Orte in einem Torfsumpf auf Wasser schwimmend), bei St. Gallen in der Schweiz mit Braunkohlen, die davon zum Theil durchtränkt sind, gefunden. Der Bergtalg bildet gelbe, oder meist weisse, theils blättrige, theils körnige Massen, ist theils durchsichtig, theils undurchsichtig und von Perlmutterglanz. Er ist geschmack- und geruchlos, leicht schmelzbar, lässt sich ohne bedeutende Zersetzung überdestilliren, ist im Wasser unauflöslich, aber auflöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, und wird von den Alkalien weder aufgelöst noch verseift. Da diese Substanz wahrscheinlich von nicht identischen organischen Substanzen herrührt, so sind auch die von verschiedenen Orten gefundenen Arten davon in ihren Eigenschaften nicht ganz gleich. Es sind drei Arten davon untersucht worden: 1) von Merthyr-Tydwill, von Conybeare, welcher denselben Hatchetin nannte. Dieses füllt kleine, von Kalkspath umgebene Gänge in dem dortigen, zur Steinkohlenformation gehörigen Eisenerz aus. Die Farbe ist hellgelb, grüngelb, in dünnen Theilen durchsichtig. Es schmilzt bei + 76°,6, geht bei der Destillation mit bituminösem Geruch über, und hinterlässt wenig Kohle. Es ist in Aether auflöslich, und lässt nach freiwilliger Verdunstnng desselben weiche geruchlose Tropfen zurück. 2) Der von Loch-Fyne ist farblos, leichter als Wasser, voll von Luftblasen, hat 0,6078 spec. Gewicht, und nach dem Schmelzen 0,983, schmilzt bei + 47°, und destillirt bei + 143° über. Geschmolzen ist er durchsichtig, wird aber beim Gestehen unklar. Wird von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und Petroleum aufgelöst, aber die in der Wärme gesättigte Auflösung lässt beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten fallen. Von kaus-

tischem Alkali wird er nicht angegriffen. 3) Der von St. Gallen ist von Stromeyer untersucht, welcher denselben Schererit nannte. Er kommt theils in einzelnen Gruppen vor, theils überkleidet er Stücke von Holz, die auch inwendig davon durchdrungen sind, und deren ursprünglicher Zustand dadurch weit weniger verändert ist. Er ist farblos, durchscheinend, perlmutterglänzend, geruch- und geschmacklos, etwas schwerer als Wasser, fühlt sich fett an, ist leicht zu zerdrücken, schmilzt bei + 45°, und wird dabei durchsichtig. Die geschmolzene Masse erhält sich oft nach dem Erkalten noch flüssig, und erstarrt zuletzt zu einer krystallinischen, aus vierseitigen Nadeln zusammen gewebten Masse. Wird die erkaltete, aber noch flüssige Masse mit einem fremden Körper berührt, so erstarrt sie sogleich *). Er destillirt unverändert über, und bei der Condensation der Dämpfe schiesst er in Krystallen an. Beim Hindurchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre scheint er nicht zersetzt zu werden. In offener Luft entzündet er sich und verbrennt mit leuchtender, russender Flamme und einem nicht unangenehmen Geruch, ohne Rückstand zu lassen. Vom Wasser wird er nicht aufgelöst. In Alkohol löst er sich leicht auf; die Auflösung ist farblos, wird von Wasser milchicht, und setzt beim freiwilligen Verdunsten das Aufgelöste in Krystallen ab. Aus der kochendheiss gesättigten Auflösung scheidet sich beim Erkalten ein Theil aus. Aether löst denselben in noch grösserer Menge auf und setzt ihn beim Verdunsten krystallisirt ab. Mit fetten und flüchtigen Oelen lässt er sich zusammenschmelzen. In Chlorgas wird er unter Absorption des Gases zuerst flüssig, und darauf schiesst eine Verbindung mit Chlor zu einer körnigen Masse von einem angenehmen aromatischen Geruch an, die nicht mehr von dem überschüssigen Chlor angegriffen wird, nicht sauer reagirt, nicht schmilzt, sich überdestilliren lässt, wobei jedoch etwas Kohle zurückbleibt und sich Salzsäure entwickelt. Von Alkohol wird sie leicht aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst den Bergtalg leicht auf, zersetzt dabei aber etwas, wird schwarzbraun, und hinterlässt, mit kohlensaurem Baryt neu-

*) Phosphor und Schwefel zeigen diese Erscheinung unter gewissen Umständen ebenfalls.

tralisirt, ein auflösliches Barytsalz. Salpetersäure verändert ihn schwierig, zersetzt ihn aber doch, wenn sie concentrirt und heiss ist. Salzsäure und Essigsäure wirken nicht darauf, eben so wenig kaustische Alkalien.

Der Theil des Bergtalgs, welcher in das Holz eingesogen ist, lässt sich leicht durch Alkohol ausziehen, und die Farbe der Auflösung ist durch eine andere mitfolgende Substanz schwach gelblich. Mit Wasser vermischt, gibt sie eine weisse Milch, auf die sich eine rahmartige Masse erhebt, die in der Kälte aus kleinen Krystallen besteht, aber die Milch erhält sich in allen Temperaturen zwischen 0° und + 60° stets unverändert. Nach dem Abdampfen in der Wärme hinterlässt sie ein nicht krystallisirtes, braungelbes, durchsichtiges Fett, welches bei gewöhnlicher Temperatur wie warmes Wachs weich ist und sich übrigens chemisch wie das krystallisirte und farblose verhält. Bei freiwilliger Verdunstung des Alkohols erhält man es wie das andere krystallisirt. Nach Macaire-Princep besteht dieser Bergtalg aus 73 Kohlenstoff und 24 Wasserstoff = $CH^4$, was die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffgases mit dem geringsten Kohlengehalt wäre und wenig wahrscheinlich ist.

Kürzlich haben Joubert und Desvaux einen anderen Bergtalg beschrieben, den sie *Naphteïne* nennen, und welcher zwischen Krystallen von kohlensaurer Kalkerde, die in dem Uebergangskalk der Gegend von Beaulieu im Dept. Maine und Loire Drusen bilden, vorkömmt. So wie er anfänglich zu Tage kommt, ist er durchscheinend, gelbgrün und riecht nach Naphta, wovon sie den Namen hergeleitet haben. Mit der Luft in Berührung wird er nach einiger Zeit rothgelb und unklar. Er hat eine gelatinöse, schmierige Consistenz, fühlt sich fettig an, schmilzt bei + 51°, schwimmt auf Wasser, löst sich in kochendem concentrirten Alkohol, in Aether und Terpenthinöl, aber nicht in kochender Kalilauge. Geschmolzen macht er einen Fettfleck auf Papier. Auf glühende Kohlen gelegt, lässt er sich nicht entzünden, aber er raucht dann und riecht nach Fett. So weit sich ihre Beschreibung beurtheilen lässt, besteht er aus Bergtalg mit ein wenig Naphta und einer Eisenoxydulverbindung, die sich an der Luft höher oxydirt und roth wird.

Ein anderer Bergtalg ist von Dumas beschrieben und

aus dem Grunde *Idrialin* genannt worden, weil er bei Idria in derjenigen Art von Quecksilbererz vorkommt, welche den Namen Lebererz erhalten hat. Dieses Erz besteht aus Zinnober, welcher mit einer organischen Substanz durchdrungen ist und häufig Abdrücke von Muscheln zeigt, wodurch die Abkunft der organischen Substanz sich zu erkennen gibt. Wird das Lebererz erhitzt, so liefert es unter Schmelzen ein Sublimat in feinen Krystallen, die das Idrialin sind. Am besten wird es jedoch auf die Weise ausgezogen, dass man das Erz höchst fein pulverisirt, anhaltend in einem langhalsigen Kolben mit reinem Terpenthinöl kocht, so dass sich die Dämpfe des Terpenthinöls wieder verdichten und darin zurückfliessen können, weil die Auflösung lange fortgesetztes Kochen erfordert. Nach Schröter soll man viel mehr Idrialin bekommen, wenn das Kochen unter höherem Druck geschieht. Beim Erkalten des Oels schiesst daraus das Idrialin an. Das Oel kann auf das Ungelöste wieder zurückgegossen und damit wieder gekocht werden, so lange es beim Erkalten Krystalle gibt. Dumas erhielt es auch, als er das Erz in einem Strom von Kohlensäuregas erhitzte, woraus sich dann das Idrialin an kälteren Stellen des Apparats in Nadeln absetzte. Das Sublimat enthält jedoch leicht Quecksilber, wovon es durch Auflösen in Terpenthinöl und Umkrystallisiren gereinigt wird. Das aus dem Oel angeschossene Idrialin wird gepresst und durch Waschen mit concentrirtem Alkohol von Terpenthinöl befreit. Das Idrialin schiesst in feinen, farblosen Krystallen an, ist schwierig zu schmelzen und fängt an zersetzt zu werden bei der Temperatur, bei welcher es schmilzt, so dass man von 10 Theilen Idrialin, auch bei der Sublimation im luftleeren Raume, nicht mehr als 1 Th. wieder erhält. Bei seiner Zersetzung durch Destillation entstehen weder Brandöl, Brandharz, noch Wasser, aber was daraus gebildet wird, hat Dumas nicht angegeben. Es ist unlöslich in Wasser und beinahe auch in Alkohol und Aether. Sein einziges Lösungsmittel ist kochendes Terpenthinöl, aus dem es sich beim Erkalten absetzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit einer schön dunkelblauen Farbe aufgelöst, gleich wie eine Indigolösung. Dumas fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 94,9 | 3 | 94,835 |
| Wasserstoff | 5,1 | 2 | 5,165 |

Unter dem Namen *Ozokerit* hat Glocker eine andere Art von Bergtalg beschrieben, die bei Slanik, im Buchauer District in der Moldau, in derben Massen von ziemlicher Mächtigkeit vorkommt, so dass es von den Bewohnern zu Lichtern gebraucht wird, die vortrefflich brennen und beim Ausblasen angenehm riechen, daher der Name (von ὄζειν, riechen und χεϱος, Wachs). Seine Farbe ist gelbbraun mit einem Schillern in's Grüne bei gewissen Richtungen; es ist in dünnen Kanten durchscheinend, riecht schwach wie Erdpech, ist etwas härter wie gelbes Wachs, erweicht durch die Wärme der Hand und kann dann wie Wachs geknetet werden. Sein specif. Gewicht ist 0,955 nach Glocker, und 0,946 bei + 20°,5 nach Malaguti. Es schmilzt bei + 84° und geräth bei + 300° in's Kochen. Es brennt mit einer leuchtenden, wenig rusenden Flamme und lässt am Ende ein wenig Kohle zurück, die jedoch völlig ohne Rückstand verbrannt werden kann. Im Wasser ist es ganz unlöslich, in Alkohol und Aether etwas aber unbedeutend, und leicht in fetten und flüchtigen Oelen. Es verbindet sich nicht mit Alkali und wird nicht von Chlorwasser angegriffen; wird das Chlor aber in geschmolzenen Ozokerit geleitet, so wird dieser auf die Weise verändert, dass er nachher weicher als zuvor, und in Aether auflöslich geworden ist. Von der Schwefelsäure wird er in der Wärme unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas zersetzt, eine kohlige Masse bleibt ungelöst, und Wasser fällt aus der dunkelgefärbten Säure braune Flocken. Aus der ungelösten kohligen Masse zieht Aether eine Substanz aus, die dem weissen Wachs sehr ähnlich ist. Von Salpetersäure wird der Ozokerit wenig angegriffen, beim Kochen wird Stickoxydgas entwickelt, aber das Ungelöste zeigt sich ganz unverändert. Wird der Ozokerit mehrere Male nach einander mit Alkohol von 0,813 gekocht, so löst dieser eine farblose oder blassgelbe Masse und lässt am Ende eine braune zurück, die darin unlöslich ist. Das in Alkohol lösliche, welches bei jeder erneuerten Auskochung ausgezogen wird, ist jedesmal weniger leicht schmelzbar und von grösserem specif. Gewicht geworden. Malaguti fand, dass das zu-

erst ausgezogene ein specif. Gewicht von 0,845 hatte und bei + 75° schmolz, das darauf ausgezogene hatte 0,852 specif. Gewicht und schmolz bei + 78°. Der unlösliche braune Rückstand hatte ein specif. Gewicht von 0,957 und schmolz bei + 90°. Der Ozokerit ist also ein Gemisch von mehreren ähnlichen Körpern. Der Ozokerit ist sowohl von Magnus, als von Malaguti analysirt worden, mit folgenden Resultaten:

| | Magnus. | Malaguti. | |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,80 | 85,80 | 86,20 |
| Wasserstoff | 13,15 | 13,95 | 14,16 |

Malaguti's Analyse kommt also dem Verhältniss $CH^2$ sehr nahe, dem zufolge der Ozokerit eine polymerische Modification von dieser Zusammensetzungsformel ist. Aber dieselbe Zusammensetzung hat auch der in Alkohol unlösliche braune Rückstand; woraus folgt, dass alle die darin vermischten verschiedenen Stoffe frei von Sauerstoff sind, und gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Trommsdorff, d. Ä., hat einen Bergtalg beschrieben, der in einer Art von Torflager (der Fundort ist nicht angegeben), vorkommt, welches jedoch grösstentheils von verfaultem Holz, Hassel, Birken, Erlen, Fichten und Föhren ausgemacht wird. Darin finden sich grosse Stücke von den letztgenannten, die sich noch sehr wohl erhalten haben, und in dessen Spalten eine gelbliche, fettartige Substanz sitzt, von krystallinischer, blättriger Textur, und die mit Alkohol ausgezogen werden kann, aus dem sie in weissen, der Borsäure ähnlichen, sich fettig anfühlenden Blättern anschiesst. Sie besitzt weder Geruch noch Geschmack, schmilzt bei + 107°,5 und erstarrt wieder krystallinisch. In diesem Zustande ist ihr specif. Gewicht 0,88. Sie kann überdestillirt werden, in der Luft lässt sie sich entzünden und brennt mit einer gelben rusenden Flamme. 100 Th. Aether lösen in der Wärme 130 bis 140 Th. davon auf, und erstarren damit beim Erkalten zu einer weissen Masse. Fette und flüchtige Oele lösen sie in der Wärme auf. Sie wird wenig von kaltem Alkohol aufgelöst, kochender Alkohol von 94 Procent Alkohol löst 3,5 Th. auf, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Haufwerk von Krystallblättern. Wasser wirkt nicht darauf. Von Salpetersäure wird sie nicht, und nur wenig von

Schwefelsäure angegriffen. Kali löst sie nicht auf und Kalium zersetzt sie nicht. Nach einer Analyse von Trommsdorff d. J. besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 92,429 | 1 | 92,452 |
| Wasserstoff | 7,571 | 1 | 7,458 |

Sie besteht also aus 1 Atom von jedem ihrer Bestandtheile = CH, wovon sie jedoch wahrscheinlich eine polymerische Modification ist.

*Honigstein.* Diese Substanz ist bis jetzt nirgends anders, als in den Braunkohlen zu Artern in Thüringen gefunden worden. Sie ist ein, in der Farbe dem Bernstein ähnliches, krystallisirtes Salz gebildet aus einer eigenthümlichen Säure und Thonerde. Er findet sich nur krystallisirt in Quadratoctaëdern, mit theils glatten und glänzenden, theils rauhen, Flächen. Die Krystalle sind durchsichtig, gelb oder rothgelb, werden beim Reiben negativ elektrisch, haben 1,58 bis 1,66 specif. Gewicht, und brennen sich im Feuer weiss. Als feines Pulver im Wasser gekocht, zieht dieses ein saures Salz aus. Säuren verwandeln denselben in saures Salz und lösen ihn auf. Kaustische Alkalien lösen ihn auf, die kohlensauren zersetzen ihn, und ziehen die Säure mit Hinterlassung der Thonerde aus. Der Honigstein besteht, nach der Analyse von Wöhler, aus 14,5 Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure, und 44,1 Krystallwasser, dessen Sauerstoff 6 mal so gross wie der der Base ist, und welches bei einer dem Kochpunkt der Schwefelsäure nahe kommenden Temperatur ohne Zersetzung der Honigsteinsäure ausgetrieben wird. Ausserdem enthält der Honigstein eine Spur von Harz, welches die Ursache seiner Farbe und vielleicht auch des aromatischen Geruchs ist, den er beim Glühen verbreitet.

*Honigsteinsäure.* Diese Säure ist von Klaproth entdeckt worden. Man erhält sie aus dem Honigstein am besten nach der von Wöhler angegebenen Methode. Das Mineral wird als feines Pulver mit kohlensaurem Ammoniak gekocht, wobei sich kohlensaures Gas entwickelt und die Thonerde sich abscheidet; da das aufgelöste honigsteinsaure Ammoniak etwas Thonerde enthält, so muss man es nach dem Abdampfen krystallisiren lassen. Die reinen Krystalle werden in Wasser aufgelöst und mit einer Auflösung von Bleizucker gefällt; der ausgewaschene Niederschlag

derschlag wird mit Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; die vom Schwefelblei abfiltrirte saure Flüssigkeit wird durch Abdampfen zur Syrupsconsistenz concentrirt, und trocknet beim ferneren freiwilligen Verdunsten zu einer weissen, aus feinen Krystallnadeln verwebten Masse ein. Die so erhaltene Säure hat einen scharf sauren Geschmack, verändert sich nicht in der Luft, verträgt einen hohen Wärmegrad, selbst bis zum Kochpunkt der Schwefelsäure, ohne sich zu zersetzen, und verkohlt sich zuletzt, ohne zu schmelzen. Der trocknen Destillation unterworfen, wird sie zersetzt und gibt ein krystallisirtes, schmelzbares, saures Sublimat, welches eine brenzliche Säure zu sein scheint. Es bleibt dabei viel Kohle zurück, es bildet sich aber kein brenzliches Oel, und man bemerkt nicht die geringste Spur von brenzlichem Geruch. In Wasser ist sie leicht auflöslich; zur Syrups-Consistenz abgedampft, krystallisirt sie erst nach längerer Zeit in dicht vereinigten, sehr feinen seideglänzenden Krystallnadeln. Auch von kaltem Alkohol wird sie leicht aufgelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung sie krystallisirt. Vom kochenden Alkohol wird sie aber auf eine, weiter unten anzugebende, besondere Art verändert. Concentrirte Schwefelsäure greift dieselbe in der Kälte nicht an, in der Wärme löst sie dieselbe auf, ohne sie zu zersetzen, und die Schwefelsäure lässt sich davon, mit Zurücklassung der unveränderten Honigsteinsäure, abdampfen. Von concentrirter rauchender Salpetersäure wird sie, selbst im Kochen nicht aufgelöst, und die Salpetersäure lässt sich, ohne die mindeste Einwirkung auf die Honigsteinsäure, davon abdestilliren.

Die Zusammensetzung dieser Säure ist von Liebig und Wöhler durch die Analyse des bei + 180° getrockneten Silbersalzes bestimmt worden; sie fanden dafür

| | | Atome. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,21 | 4 |
| Wasserstoff | 49,79 | 3 |

Man könnte diese Zusammensetzung mit der der Oxalsäure vergleichen und sagen, dass sie eine Oxalsäure sei, die noch ein Atom Radical aufgenommen habe, denn die Oxalsäure ist C + 3O, und jene ist 2C + 3O.

Spätere Untersuchungen über die Natur dieser Säure,

gemeinschaftlich angestellt von **Liebig** und **Pelouze**, haben indessen die Zusammensetzung dieser Säure in einem anderen, sehr interessanten Licht dargestellt. Sie haben nämlich bemerkt, dass die Salze dieser Säure mit Kali, Kupferoxyd und Silberoxyd bei + 100° 1 Atom Wasser zurückhalten. Die Kalisalze pflegen bei dieser Temperatur ihr Krystallwasser gewöhnlich zu verlieren, die Silberoxydsalze dagegen enthalten entweder kein Wasser, oder, wenn es der Fall ist, verlieren sie es leicht. Bei dem Silberoxydsalz dieser Säure findet aber der Umstand statt, dass es erst gegen + 180° dieses Wasseratom fahren lässt, welches darum vielleicht nicht als chemisch gebundenes Wasser, sondern als ein Bestandtheil der Säure darin enthalten ist, welche in diesem Falle aus $C^4H^2+4O$ besteht, und in 100 Th. aus:

| | At. | Proc. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 4 | 42,570 |
| Wasserstoff | 2 | 1,737 |
| Sauerstoff | 4 | 55,693 |

Ihr Atomgewicht ist dann 718,232, und ihre Sättigungscapacität 13,923 oder ¼ von ihrem Sauerstoffgehalt. Ist dagegen die erstere Zusammensetzung die richtige, so ist das Atomgewicht 605,752 und die Sättigungscapacität 16,596 oder ⅓ des Sauerstoffgehalts. Das bei + 180° getrocknete Silbersalz, welches 1 Atom Wasser verloren hat, wäre dann eine Verbindung von 1 Atom Silber und 2 At. des Körpers $\ddot{C}$, den wir oben vorschlagsweise Oxalyl genannt haben, gerade aus dem Grunde, weil er in mehreren Verbindungen die Rolle eines elektronegativen Radicals spielt. Bei + 180° reducirt dann der Wasserstoff der Säure das Silberoxyd und es entsteht Oxalylsilber, $Ag\ddot{C}^2$, proportional zusammengesetzt dem Schwefelsilber, welches $AgS^2$ ist. Diese Ansicht würde, wenn sie durch Versuche ausser allen Zweifel gesetzt werden könnte, von hohem theoretischen Interesse sein. Bis jetzt ist dies noch nicht geschehen. Zwar glaubten sie **Liebig** und **Pelouze** durch die Analyse des Ammoniaksalzes bestätigt, wobei sie die relativen Volumen der Kohlensäure und des Stickgases in einem mit dieser Ansicht übereinstimmenden Verhältniss fanden. Allein dieses Verhältniss klärt nicht die Hauptfrage auf, ob nämlich die Säure $C^4H^2O^4$ oder $C^4O^3$ ist. Vielleicht lässt sich dies durch die Analyse

der krystallisirten Säure beantworten. Ist diese $C^4 H^2 O^4$, so ist die Sache noch nicht entschieden zu Gunsten der neuen Ansicht, denn die Säure ist dann $C^4 O^3 + \dot{H}$, nämlich wasserhaltige Honigsteinsäure; wäre sie aber $C^4 H^2 O^4 + \dot{H}$, so ist die Natur der Säure entschieden. Uebrigens ist eine Säure aus $C^4 O^3 + \dot{H}$ keine Unwahrscheinlichkeit. Wir werden nachher in der Krokonsäure eine Säure kennen lernen, die aus $C^5 O^4$ besteht und im krystallisirten Zustand $C^5 O^4 + \dot{H}$ sein kann.

Mit den Basen bildet die Honigsteinsäure Salze, die im Glühen mit Hinterlassung von sehr viel Kohle zersetzt werden und dabei keine Producte geben, welche Wasserstoff enthalten. Der folgenden Beschreibung dieser Salze liegen hauptsächlich die Angaben von Wöhler zum Grund.

*Honigsteinsaures Kali.* *a)* Neutrales, schiesst in unregelmäsigen strahligen Krystallen an. *b)* Saures, erhält man, wenn eine etwas concentrirte Auflösung des neutralen so lange mit Salpetersäure vermischt wird, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf man die Flüssigkeit erhitzt, bis sich das niedergeschlagene Salz wieder aufgelöst hat. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es dann in sechsseitigen, unsymmetrischen Prismen mit schief angesetzter Endfläche. Es schmeckt und reagirt sauer, ist so schwerlöslich wie Weinstein, und gibt beim Erhitzen zuerst Krystallwasser, bläht sich dann sehr stark auf und verkohlt sich in einem Augenblick. Dieses Salz ist von Vauquelin als Honigsteinsäure beschrieben worden.

*Das Natronsalz* schiesst in feinen, seidenglänzenden Nadeln an.

*Das Ammoniaksalz* schiesst in bedeutend grossen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen an, und zwar, je nach verschiedenen, noch nicht recht ausgemittelten Umständen, in zwei verschiedenen Formen, die beide gerade geschobene Prismen sind. In beiden Formen reagirt das Salz schwach sauer, und in beiden ist es auf derselben Sättigungsstufe enthalten, und sie sind entweder durch verschiedenen Wassergehalt verschieden, oder sie gehören zu den Beispielen von doppelter Form (Dimorphismus), die man bei mehreren anderen Salzen entdeckt hat, je nachdem sie während des Er-

kaltens oder beim langsamen Abdampfen in einer Temperatur zwischen + 25° und 35° krystallisiren. Das eine Salz erhält sich in der Luft eine Zeit lang unverändert, wird dann milchweiss, undurchsichtig, ohne aber seine Form zu verlieren. Das andere wird, so wie es aus der Flüssigkeit genommen wird, und selbst bisweilen in derselben, undurchsichtig, körnig, bröcklig, es mag nun zum Trocknen auf feuchtem Papier liegen oder in einer gut verkorkten Röhre enthalten sein, und ohne dass sichtbar Wasser ausgeschieden wird. Bisweilen erhält sich die eine Hälfte eines Krystalles klar, und bleibt nachher auch beständig so.

*Das Barytsalz* ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in überschüssiger Säure und krystallisirt dann. Man erhält es am besten durch Fällung von essigsaurer Baryterde mit Honigsteinsäure.

*Das Kalksalz* fällt in grossen weissen Flocken nieder, die nach dem Trocknen weiche, wie Bergkork leichte, aus feinen, seidenglänzenden Nädelchen bestehende Massen bilden, und enthält etwas mehr als 21 Proc. Wasser.

*Das Thonerdesalz* ist der natürliche Honigstein. Wird eine Auflösung von Alaun durch das Ammoniaksalz gefällt, so enthält der Niederschlag 9,5 Procent Thonerde und 48 Proc. Wasser. Es scheint dieses ein saures oder ein Doppelsalz zu sein.

*Das Eisenoxydsalz* bildet ein in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches, isabellgelbes Pulver.

*Das Bleisalz* ist beim Entstehen ein weisser, voluminöser Niederschlag, der aber bald zu einem schweren, körnigen, Pulver zusammensinkt. Wasser zieht ein lösliches saures Salz aus.

*Das Kupferoxydsalz* scheidet sich als ein sehr voluminöser, unauflöslicher Niederschlag ab, von sehr hellblauer Farbe. Auf dem Filtrum wird er immer dunkler blau, unter bedeutender Verminderung des Volums, bis es sich zuletzt in ein schön hellblaues, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver verwandelt hat. Bei dem Erhitzen verliert dieses Salz 20 Proc. Wasser. In Ammoniak löst es sich mit dunkelblauer Farbe, und aus dieser Lösung schiesst bald ein basisches Doppelsalz in dunkelblauen Krystallen an.

*Das Silbersalz* wird durch freie Honigsteinsäure aus salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Es ist ein weisses Pul-

ver, welches am Licht nicht geschwärzt wird; beim Erhitzen verpufft es schwach mit Zischen und unter Reduction des Silbers. Bei + 180° verliert es 1 Atom Wasser und nimmt eine dunkle Farbe an.

*Honigsteinsaures Silberoxyd-Kali* bildet niedrige, gerade 6seitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche, die sich nach einiger Zeit aus einem Gemische vom Kalisalz mit salpetersaurem Silberoxyd und etwas freier Salpetersäure absetzen. Sie sind durchsichtig, stark glänzend, geben beim Erhitzen Wasser, indem sie undurchsichtig werden, und blähen sich hierauf plötzlich, mit einer Art von Verpuffung, zu einer sehr langen, gewundenen Gestalt auf, die aus metallischem Silber und kohlensaurem Kali besteht.

*Honigsteinsäure und Alkohol.* Wird eine Auflösung von Honigsteinsäure in wasserfreiem Alkohol eine Zeit lang gekocht und dann abgedampft, so erhält man nicht wieder Honigsteinsäure, sondern es bleibt ein dunkelbrauner Syrup zurück, der zu einer festen, durchsichtigen Masse, ohne die geringsten Spuren von Krystallisation, eintrocknet. Wasser darauf gegossen, zieht sich anfangs von ihrer Oberfläche, wie von einem Harze, zurück und lässt sie trocken, und erst nach einiger Zeit wird sie oberflächlich weiss, undurchsichtig, was sich allmälig durch die ganze Masse hindurch fortpflanzt, indem sich eine emulsionartige, saure Flüssigkeit bildet. Die abgeschiedene unauflösliche Substanz ist ein weisses, geschmackloses Pulver, welches leicht schmilzt und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Sie verbrennt wie ein Harz und bei der trocknen Destillation verkohlt sie sich, ohne zu sublimiren. Sie ist in Alkohol auflöslich und wird daraus von Wasser gefällt. Die Auflösung reagirt sauer. Dieser Körper ist eine in kaltem Wasser unlösliche, in kochendem etwas lösliche Säure, die sich mit Basen verbindet. Das Ammoniaksalz ist in Wasser auflöslich und schiesst nach dem Abdampfen zu einer krystallinischen, sauer reagirenden und bitter schmeckenden Salzmasse an. Aus ihrer Auflösung schlägt Salzsäure die Säure nieder. Bei der trocknen Destillation wird sie zerstört. Wahrscheinlich ist diese Substanz honigsteinsaures Aethyloxyd.

*Steinkohle.* Diese Substanz, welche aus den Ueberresten grösserer vegetabilischer Massen zu bestehen scheint,

stammt aus einer weit älteren Periode des Erdkörpers, als die vorhergehenden. Die Steinkohlen kommen in, zuweilen sich sehr weit erstreckenden, Lagern von einem oder einigen Zollen bis zu mehreren Fuss Mächtigkeit vor, und es ist dabei ein sehr merkwürdiger Umstand, dass hierbei die Steinkohlen nicht selten in mehreren getrennten Schichten von verschiedener Mächtigkeit über einander gelagert sind; man hat dergleichen Schichten schon über 100 zählen können; sie wechseln dann mit gewissen Gebirgsarten ab, die überall, wo Steinkohlen vorkommen, dieselben sind. Sie sind vorzüglich eine eigene, zuweilen sehr grobkörnige Sandsteinart und Schieferthon, voll von Petrefacten, die seltener Fische, sehr oft aber Farrnkräuter von bisweilen sehr colossaler Grösse sind, und die man an manchen Orten noch auf ihrer Wurzel sitzend versteinert gefunden hat; ferner Gräser u. dgl.; ausserdem häufig feuerfester Thon, Mergel, Thonstein mit versteinerten Wurzeln, Aesten und ganzen Stämmen *); eine Art von Eisenerz, das aus einem Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul und Eisenoxydhydrat besteht, und woraus das meiste Eisen in Europa gewonnen wird; und endlich Quarzgerölle, die durch eisenhaltigen Sand zusammengebacken sind **). Aus diesen Verhältnissen findet man, dass die Umstände, welche die Steinkohlen-Bildung verursachten, auf derselben Stelle sich öfters wiederholt und sehr langsam und ruhig müssen gewirkt haben. Das Material, woraus die Steinkohlen entstanden sind, lässt sich jetzt nicht mehr erkennen; betrachtet man aber die Lagerung der Steinkohlen näher, die gewöhnlich immer die Gestalt eines Bassins oder einer Mulde hat, so wird man zur Vermuthung veranlasst, dass sich das Material dazu ungefähr auf dieselbe

*) Die Masse von diesen ist gewöhnlich in Steinkohle umgewandelt, sie haben aber in der sie umgebenden Gebirgsart sehr vollständige Abdrücke ihrer Form hinterlassen.

**) Diese Petrefacten sind die von zerstörtem Holz übrig gebliebenen Räume, die während der Zerstörung des Holzes sich allmälig mit Kieselerde in Calcedonform ausfüllten, wobei nicht selten die Saftringe eine andere Farbe haben, als die Zwischenräume, so dass der Stein auf eine täuschende Art wirklichem Holze gleicht; da das Mark des Holzes vor Eintretung dieses Prozesses verfault war, so geschah es, dass sich die dadurch entstehende Höhlung inwendig mit kleinen Quarzkrystallen bekleiden konnte, ohne sich aber auszufüllen.

Weise angesammelt habe, wie sich noch heut zu Tag der Torf bildet; dass aber ihre Bildung von Zeit zu Zeit dadurch unterbrochen wurde, dass die fertig gebildeten mit Erdschichten überdeckt wurden, die, mit Wasser gemengt, darüber flossen, und über welchen die Steinkohlen-Bildung von Neuem anfing und so lange fortfuhr, bis sie von einer neuen Ueberschwemmung bedeckt wurde. — Die Steinkohlen finden sich in allen Ländern der Erde, vom Aequator bis zu den äussersten Polarländern, und geben dadurch den Beweis, dass während ihrer Bildungsperiode die Polarländer nicht so kalt waren, wie jetzt. In Schweden kommen Steinkohlen nur auf der westlichen Küste von Schonen, bei Höganäs, aber nur in wenig mächtigen Lagern, vor, und auch diese sind nur eine zwischen den Braunkohlen und den eigentlichen Steinkohlen liegende Art.

Die chemische Natur der Steinkohlen ist noch wenig bekannt. Ihr spec. Gewicht geht von 1,16 bis 1,3. Beim Erhitzen schmelzen mehrere Arten davon und lassen, nach dem Brennen in offener Luft bei mäsigem Luftzug oder in Destillationsgefässen, eine schwer entzündliche, metallglänzende Kohlenmasse, die Coaks der Engländer, zurück, andere dagegen schmelzen nicht und hinterlassen eine unzusammenhängende Kohlenmasse. Alle geben bei völliger Verbrennung Asche in sehr ungleichen Mengen, die hauptsächlich aus Kieselerde und Thonerde besteht, und dabei noch Eisenoxyd, Kalkerde und zuweilen Talkerde in geringer Menge enthält. Phosphorsaure Salze und Chlormetalle finden sich darin nicht. Einige verbrennen mit einer starken, leuchtenden Flamme, wie z. B. die englische Cannel-Kohle (*Candle-coal*), die Steinkohle von Höganäs, andere geben nur wenig Flamme. Die Hauptmasse der Steinkohlen ist in allen Auflösungsmitteln unauflöslich. Aus einigen Arten zieht Aether eine geringe Menge einer schwarzen, pechartigen Substanz aus. Diese harzartige Substanz kommt, nach Lampadius, in den Steinkohlenarten vor, die sogenannte Coaks geben, von denen sie 3 bis 5 Procent an Gewicht ausmacht. Durch ihre Schmelzbarkeit ist sie die Ursache der Eigenschaft dieser Steinkohlen, durch starke Erhitzung oder eine Art von Verkohlungsprocess eine blasige, zusammenhängende Kohle, Coak, zu bilden, eine Eigenschaft, die sie ganz verlieren, wenn das

Harz zuvor daraus ausgezogen wird. Ausser Aether, wird sie gelöst und ausgezogen auch von wasserfreiem Alkohol und insbesondere von Schwefelkohlenstoff. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleibt sie mit schwarzbrauner Farbe und geruchlos zurück. Sie besitzt einen glasglänzenden Bruch, schmilzt schon bei + 87°,5, kann angezündet werden und verbrennt mit rusender Flamme ohne Rückstand von Asche. Unter Beihülfe von Wärme löst sie sich in fetten und flüchtigen Oelen. Man könnte fast die Steinkohlenmasse mit dem unlöslichen Theil des Bernsteins und Retinits vergleichen, nur dass jene gefärbt wäre. Indessen enthalten die Steinkohlen sehr oft einen Bestandtheil, der in letzteren fehlt, nämlich Stickstoff, weshalb sie bei der Destillation Ammoniak geben; denn unter den bei der Gasbeleuchtung mit Steinkohlengas erhaltenen Nebenproducten, bekommt man oft so bedeutende Mengen von Ammoniak, dass es benutzt werden kann. Die elementare Zusammensetzung der unlöslichen Masse der Steinkohlen, mit Ausnahme der zufälligen, die Asche bildenden Bestandtheile, ist von Thomson, Crum und Karsten untersucht worden. Die Versuche des ersteren haben jedoch so unwahrscheinliche und unzuverlässige Resultate (von 6¼ bis 16 Proc. Stickstoff, und in der Cannel-Kohle bis 21,56 Proc. Wasserstoff) gegeben, dass ich sie wohl nicht anzuführen brauche. Die letzteren dagegen haben den Stickstoffgehalt ausser Acht gelassen. Crum fand in Splint-coal 70,9 Kohlenstoff, 24,8 Sauerstoff und 4,3 Wasserstoff; in Cannel-coal 72,2 Kohlenstoff, 21,0 Sauerstoff und 6,8 Wasserstoff. Karsten fand in derselben Art von Cannel-coal 74,83 Kohlenstoff, 19,72 Sauerstoff und 5,45 Wasserstoff. In Steinkohle von Newcastle fand Karsten 84,99 Kohlenstoff, 11,78 Sauerstoff und 3,23 Wasserstoff. Im Allgemeinen beträgt der Kohlenstoffgehalt der Steinkohlen zwischen 75 und 90 Procent.

In Betreff der elementaren Bestandtheile sind die Steinkohlen später unter Liebig's Anleitung von J. Richardson untersucht worden. Ihr Stickstoffgehalt konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Wenn sie in einem Apparat, wie er gewöhnlich zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen dient, verbrannt wurden, so lieferten sie bis 4 Proc. Stickstoff, welche Richardson jedoch für zu viel hält,

wenn sie mit der geringen Menge von Salmiak, die aus den Destillationsproducten der Steinkohlen erhalten wird, verglichen werden. Bei Versuchen nach anderen Methoden schien der Stickstoffgehalt nach den verschiedenen Arten derselben zwischen ²/₃ und 2 Procent zu liegen. Uebrigens wurden die Bestandtheile durch die gewöhnliche Verbrennungs-Analyse bestimmt. Folgende tabellarische Uebersichten enthalten von den untersuchten Steinkohlen die Fundorte, die Zusammensetzung, die Schlüsse, die man aus ihrer Zusammensetzung für deren merkantilischen Werth als Brennmaterial ziehen kann.

## Tafel I.

| Kohlenart. | Vorkommen. | Kohlenstoff. | Wasserstoff. | Sauerstoff und Stickstoff. | Asche. |
|---|---|---|---|---|---|
| Splintk. | Wylam. | 74,823 | 6,180 | 5,085 | 13,912 |
| | Glasgow. | 82,924 | 6,491 | 10,457 | 1,128 |
| Cannelk. | Lancashire. | 83,753 | 5,660 | 8,039 | 2,548 |
| | Edinburgh. | 67,597 | 5,405 | 12,432 | 14,566 |
| Cherryk. | Newcastle. | 84,846 | 5,048 | 8,430 | 1,676 |
| | Glasgow. | 81,204 | 5,452 | 11,923 | 1,421 |
| Cakingk. | Newcastle. | 87,952 | 5,239 | 5,416 | 1,393 |
| | Durham. | 83,274 | 5,171 | 3,036 | 2,519 |

## Tafel II.

| Kohlenart. | Vorkommen. | Sauerstoffmenge, nöthig zur vollkommenen Verbrennung von 100 Th. Kohle, nach Abzug des in derselben enthaltenen Sauerstoffs. | Relative Wärmemenge, welche ein gleiches Gewicht Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburgh = 100,000. | Relative Wärmemenge, welche ein gleiches Mass Kohle ausgiebt, die Kohle von Edinburgh = 100,000. |
|---|---|---|---|---|
| Splintk. | Wylam. | 240,1 | 110,34 | 108,99 |
| | Glasgow. | 250,5 | 115,12 | 104,15 |
| Cannelk. | Lancashire. | 256,4 | 117,83 | 117,91 |
| | Edinburgh. | 217,6 | 100,00 | 100,00 |
| Cherryk. | Newcastle. | 253,9 | 116,68 | 112,07 |
| | Glasgow. | 244,0 | 112,12 | 107,78 |
| Cakingk. | Newcastle. | 266,7 | 122,56 | 119,03 |
| | Durham. | 250,2 | 114,98 | 111,13 |

Die erste Tafel bedarf keiner Erklärung. Die zweite enthält in ihrer ersten Columne diejenige Menge von Sauerstoff, welche 100 Theile der verschiedenen Kohlenarten zur vollständigen Verbrennung aus der Luft aufnehmen müssen.

Durch diese Sauerstoffmenge wird der relative Brennwerth einer jeden Kohlenart ausgedrückt, wenn man annimmt, dass die von einem verbrennlichen Körper entwickelte Wärme im Verhältniss zu der Sauerstoffmenge steht, welche bei seiner vollkommenen Verbrennung verzehrt werden muss. Dasselbe Verhältniss auf Gewichte berechnet, ist in der zweiten und mit Beziehung auf das Volumen in der dritten Columne gegeben. Z. B. 100 Maas Cannel-Kohle von Lancashire geben eine durch die Zahl 17,91 ausgedrückte grössere Wärmemenge, als ein gleiches Volum Edinburger Kohle; und 100 Gewichtstheile von der ersteren Kohle übertreffen die letztere an ausgegebener Hitze um den Betrag von 17,83.

Die Producte, welche die Steinkohlen bei der trocknen Destillation geben, werde ich weiter unten bei Beschreibung dieser Operation anführen. Gepulverte Steinkohle, auf dieselbe Weise wie Holzkohle (pag. 67.) mit Salpetersäure behandelt, gibt denselben Gerbstoff und zugleich eine harzartige Substanz, die nach Abdampfung der Säure und Auflösung des Gerbstoffs in Wasser ungelöst zurückbleibt. — Die Anwendung der Steinkohlen als Brennmaterial ist allgemein bekannt.

*Anthracit* (von Ἄνθραξ, Kohle) nennt man eine Art Steinkohle, die so wenige bei der trocknen Destillation abscheidbare Substanzen enthält, dass sie nur aus Kohle bestehend betrachtet werden kann. Der Anthracit kommt an mehreren Orten vor, aber das grösste bekannte Lager findet sich bei Wilkesbarre in Nord-Amerika. Er enthält dieselben Ueberreste von Pflanzen, wie die gewöhnliche Steinkohle und zeigt dadurch, dass er mit dieser gleichen Ursprung hat, dass aber bei seiner Bildung der unterirdische Verkohlungsprocess sein Maximum erreicht habe. Seinen Gehalt an Kohle gibt man zu 96 Procent an. Es würde ein vortreffliches Brennmaterial sein, wenn er nicht so schwer verbrennlich wäre, dass er sich nicht ohne Beimengung von anderen, leichter entzündlichen Brennmaterialien verbrennen lässt. Eine andere Art von Anthracit, oder vielleicht richtiger natürlicher Coaks, ist die sogenannte Stangenkohle vom Meissner. Es ist eine Steinkohle, die bei dem Empordringen eines basaltischen Gesteins von der Hitze desselben in einer gewissen Entfernung von dem Basalt eine trockne Destillation erlitten und einen Coak zurückgelassen hat, dessen Namen sich auf die

stängliche Absonderung bezieht, die rechtwinklig gegen die Basaltfläche steht.

*Asphalt* oder *Judenpech* wird eine schwarze, im Aeussern der Steinkohle nicht unähnliche Substanz genannt, die wie organische Körper zusammengesetzt ist, über deren Ursprung man aber keine Vermuthung hat. Er kommt in den jüngeren, offenbar durch Wasser zusammengeführten Gebirgsarten, zuweilen in grossen Lagern vor, wie dies z. B. auf der Insel Trinidad der Fall ist, wo eine Masse von Erdpech zu Tag vorkommt, die eine Länge von einer englischen Meile hat, jedoch bei Weitem nicht dieselbe Breite, und sich ausserdem unter die umherliegende Erdoberfläche erstreckt. Webster, der dieses eigenthümliche geologische Phänomen untersucht hat, führt an, dass es in Rücksicht seiner Lage und übrigen Verhältnisse alle Aehnlichkeit mit einem in fortschreitender Steinkohlenbildung begriffenen Lager habe, umgeben mit einer äusserst üppigen Vegetation von farrnkrautartigen Pflanzen, die auch in der Vorwelt die hauptsächlichsten Gefährten der Steinkohlenbildung gewesen zu sein scheinen. Der grösste Theil des im Handel vorkommenden Asphalts kommt vom todten Meere, welches denselben an seine Ufer auswirft, wo man ihn sammelt und woher er den Namen Judenpech hat. Auch von Trinidad und anderen Orten wird viel erhalten, und er gehört überhaupt zu den nicht selten auf der Erde vorkommenden Substanzen.

Der Asphalt ist pechschwarz und auf dem Bruch wie Pech glänzend. Durch Reiben wird er negativ elektrisch. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,07 und 1,2, meistens ist es 1,13 bis 1,16. Er schmilzt bei dem Kochpunkt des Wassers, ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme und dickem Rauch, und hinterlässt wenig Asche. Bei der trocknen Destillation gibt er ein eigenes brenzliches (bituminöses) Oel, sehr wenig Wasser mit Spuren von Ammoniak, brennbare Gase, und hinterlässt ungefähr ⅓ seines Gewichts Kohle, nach deren Verbrennung eine Asche zurückbleibt, welche Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und zuweilen etwas Kalkerde und Manganoxydul enthält. — Der Asphalt lässt sich, nach John, durch verschiedene Auflösungsmittel in drei verschiedene Substanzen zerlegen. Wasser zieht daraus nichts aus. Wasserfreier Alkohol löst aus dem fein-

geriebenen Asphalt 5 Proc. seines Gewichts eines gelben Harzes aus, das nach Abdampfung des Alkohols klebrig zurückbleibt, sich auch in wasserhaltigem Alkohol, und vorzüglich leicht im Aether auflöst. Dieses Harz reagirt nicht auf freie Säure. Aus dem im wasserfreien Alkohol nicht lösbaren Theil zieht Aether 70 Proc. vom Gewicht des Asphalts eines, die Auflösung braun färbenden Harzes aus. Dasselbe bleibt nach Abdampfung des Aethers zurück, hat eine schwarze oder schwarzbraune Farbe, und ist in flüchtigen Oelen und Petroleum leichtlöslich. Der in Aether nicht auflösbare Theil des Asphalts wird von Terpenthinöl, Petroleum sehr leicht, und von Lavendelöl etwas schwerer aufgelöst. Diese Substanz ist später von Boussingault genauer untersucht worden, welcher ihr den Namen *Asphaltène* gegeben hat. Sie ist schwarz, glänzend, von muschlichem, glasigem Bruch, erweicht bei + 300° und fängt an zu schmelzen ohne zersetzt zu werden. Er fand sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,5 | 20 | 75,365 |
| Wasserstoff | 9,9 | 32 | 9,845 |
| Sauerstoff | 14,8 | 3 | 14,790 |

Weiter unten werden wir sehen, wie Boussingault sie als das Oxyd eines flüchtigen Radicals, welches neben dem Asphaltèn in dem Bergtheer enthalten ist, betrachtet.

Boussingault hat einen Asphalt von Coxitambo in S. Amerika analysirt, welcher beinahe reines Asphaltèn ist und ein spec. Gewicht von 1,68 hat. Er gab bei der Analyse 75,0 Kohlenstoff, 9,5 Wasserstoff und 15,5 Sauerstoff; aber er unterscheidet sich in so fern von gewöhnlichem Asphaltèn, dass man ihn schwierig in flüchtigen und fetten Oelen auflösen kann, was er von der, durch die Abwesenheit der übrigen, dem Asphalt gewöhnlich eingemischten Bestandtheile verursachten grösseren Dichtigkeit ableitet.

Alle diese 3 harzartigen Bestandtheile werden zusammen durch Digestion in Anisöl, Rosmarinöl, Terpenthinöl, Baumöl, Hanföl, Wallnussöl und Leinöl aufgelöst. Jedoch lassen die fetten Oele und Terpenthinöl einen in ihnen unlöslichen Rückstand. Schwefelsäure löst schwierig eine Portion Asphalt auf, und bildet durch Digestion damit eine geringe Menge Gerbstoff. Salpetersäure verwandelt denselben nach längerer

Einwirkung zuerst in einen braunen, schwer schmelzbaren, in Alkohol löslichen, durch Wasser fällbaren, bitteren, harzartigen Stoff, der 37 Proc. seines Gewichts beträgt, und durch noch länger fortgesetzte Einwirkung in Gerbstoff, welcher, nach den Versuchen von Proust und Chevreul, zugleich eine geringe Menge Pikrinsalpetersäure enthält. Kaustisches Kali löst eine bedeutende Menge Asphalt auf, kohlensaures Kali wirkt nicht darauf. Ammoniak, sowohl kaustisches als kohlensaures, nimmt 0,04 seines Gewichts auf. Diese Auflösungen sind nach der verschiedenen Concentration braun oder schwarz.

Der Asphalt wird theils als Cement zum Wassermörtel, theils zu dem schwarzen Firniss gebraucht, womit die Blechwaaren überzogen, oder wie man es auch nennt, japanirt werden. Einen solchen Firniss erhält man durch Auflösung von 12 Th. geschmolzenem Bernstein, 2 Th. Colophon und 2 Th. Asphalt in 6 Th. Leinölfirniss und 12 Th. Terpenthinöl.

Es scheint mir angemessen, hier eines Erdharzes zu erwähnen, welches zu Aniches, Departement du Nord, vorkommt, und welches von Feneulle untersucht worden ist. Es ist schwarz, von weicher Consistenz, sehr schmelzbar, und verbrennt mit Flamme. Alkohol, Aether und Terpenthinöl ziehen daraus eine dem Fett analoge Substanz aus, die verseift werden kann. Der unlösliche Rückstand scheint kohlig zu sein, und gibt beim Einäschern viel Bleioxyd, Thonerde, Kieselerde, Eisenoxyd und ein wenig Kochsalz. Das Bleioxyd ist, wie es scheint, darin nur eingemengt.

*Erdharz von Murindò*, bei Choco in Columbien. Es ist bräunlich schwarz, weich, von erdigem Bruch, schmeckt pikant, verbrennt mit Vanillegeruch und enthält nach Mill eine so grosse Menge von Benzoësäure, dass man diese durch Sublimation daraus abscheiden kann. Es scheint von an Benzoësäure sehr reichen Bäumen abzustammen. Durch Behandlung mit Wasser löst sich nur eine kleine Menge davon auf. Alkohol löst davon viel mehr auf.

*Bergtheer*, ist ein mineralisches Product, von der Consistenz und Farbe des gewöhnlichen Theers, erhärtet in der Kälte, so dass es sich brechen lässt, hat einen unangenehmen Naphtageruch, und schwimmt auf Wasser. Er lässt sich entzünden und brennt wie Naphta mit klarer, rusender Flamme,

und lässt Asche zurück. Er besteht aus einer in einer eigenen Naphtaart aufgelösten, und dadurch halb flüssig gemachten, asphaltartigen Substanz, die sich durch Destillation mit Wasser trennen lassen.

Boussingault hat den Bergtheer von Bechelbronn im unteren Rheinkreise analysirt. Er kommt da in einem Sandlager vor, aus welchem er durch Schmelzen in warmem Wasser und Abnehmen geschieden wird. Er enthält nichts bei + 100° Flüchtiges. Wasser zieht daraus nichts aus, aber wasserfreier Alkohol löst eine kleine Portion desselben gelben Harzes, wie aus Asphalt, auf. Er ist leichtlöslich in Aether. Bei der Destillation mit Wasser liefert er ein flüchtiges Oel, während das Asphaltèn mit dem Wasser gemischt zurückbleibt; es ist jedoch schwer, auf diese Weise die letzten Antheile des flüchtigen Oels von dem Asphaltèn abzuscheiden, wozu es nöthig wird, dass man sie einer langdauernden Temperatur von + 180° aussetzt. Die ungleichen Arten von Bergtheer bestehen aus Auflösungen des Asphaltèns und des gelben Harzes in verschiedenen Quantitäten des flüchtigen Oels.

Diesem flüchtigen Oel hat Boussingault den Namen *Petrolène* gegeben, wegen seiner Aehnlichkeit mit Petroleum. Es ist blassgelb, besitzt den eigenthümlichen Geruch, welcher das Erdpech und den Bergtheer auszeichnet, und welcher charakteristisch verschieden von dem des Petroleums ist, hat keinen Geschmack, ein specifisches Gewicht = 0,891 bei + 21°, erhält sich bei — 12° flüssig, kocht bei + 280°, und sein Gas hat ein specif. Gewicht = 9,415. Es kann entzündet werden und brennt dann mit leuchtender, rusender Flamme. In Alkohol ist es wenig, in Aether aber leichtlöslich. Boussingault fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 88,5 | 10 | 88,46 |
| Wasserstoff | 11,5 | 16 | 11,54 |

Dies ist auch die procentische Zusammensetzung des Terpenthinöls, des Citronenöls, Copaivabalsamöls, Wachholderöls, u. s. w., aber es hat eine grössere Anzahl von einfachen Atomen, weil sein Gas doppelt so schwer ist, als das Gas von Terpenthinöl. In Gasform besteht es aus:

| | |
|---|---|
| 10 Volumen Kohlengas | 8,428 |
| 16 Volumen Wasserstoffgas | 1,101 |
| Verdichtet zu 1 Vol. gasförmigen Petrolèn | 9,529 |

was sehr nahe mit dem Resultat des Wägungsversuches übereinstimmt. Vergleicht man die Zusammensetzung dieses Oels mit der vom Asphaltèn, so findet man, dass dieses aus 2 At. Petrolèn und 3 At. Sauerstoff besteht, $C^{10}H^{16} + 3O$, und dass es also ein Petrolènoxyd ist.

Der Bergtheer kommt in Persien, Frankreich, in der Gegend von Clermont, am Puy de la Pège und mehreren anderen Stellen vor. Er wird zu denselben Endzwecken, wie Theer von vegetabilischem Ursprung, nämlich zum Betheeren von Häusern, Tauen u. dgl. angewendet; er macht einen Bestandtheil der Firnisse zur Beschützung des Eisens vor Rost aus, und soll auch zuweilen ein Ingredienz vom schwarzen Siegellack sein.

Eine im Aeussern, dem gewöhnlichen Pech ganz ähnliche Art von Erdpech kommt in denjenigen Gebirgsarten vor, von denen man annimmt, dass sie durch höhere Temperatur geschmolzen und nachher erstarrt seien, und die man daher Urgebirge nennt. Es findet sich darin in sogenannten Drusenräumen, öfters mit krystallisirtem Quarz, in dessen Krystallen selbst man nicht selten Tropfen davon eingeschlossen antrifft. Es ist in der Kälte hart und bei + 20° bis 25° zuweilen so weich, dass es fliesst. In den Mineraliensammlungen aufbewahrt, erhärtet es allmälig und theilt allen in der Nähe befindlichen Gegenständen den Geruch nach Naphta mit, die also die Ursache der flüssigeren Consistenz ist. Da die in Drusenhöhlen krystallisirten Mineralien offenbar nach Erstarrung der Erdmasse entstanden und aus einer Auflösung in Wasser angeschossen sind, so ist es klar, dass dieses Erdpech zugleich mit einer solchen Auflösung von aussen eingedrungen ist, und also ein Zerstörungsproduct der ältesten organischen Körper sein kann. — In Schweden kommt es sehr oft in den Eisengruben, wiewohl nur immer in sehr geringen Mengen, vor.

*Elastisches Erdpech*, fossiles Cautschuck, ist ein seltenes Mineralproduct, welches bis jetzt nur an drei Orten vorkam, nämlich *a)* in einer Grube, Odin genannt, in Derbyshire, die Gänge von Bleiglanz führt, welche secundären

Kalkstein durchschneiden, und worin das Erdpech zwischen Krystallen von Bleiglanz, Blende, Flussspath, Kalkspath und Schwerspath liegt; *b)* in einer Steinkohlengrube bei Montrelais in Frankreich, wo es auf Gängen in dem der Kohlenformation angehörenden Sandstein zwischen Quarz und Kalkspathkrystallen vorkommt; und *c)* in einer Steinkohlengrube bei South-Bury in Massachusets. Seine Farbe ist braun oder schwarzbraun, in dünnen Theilen ist es durchscheinend; es ist, wie Cautschuck, elastisch und weich, jedoch auch erhärtet und lederartig, wischt, wie dieses, Bleistiftstriche aus, beschmutzt aber das Papier. Meistens schwimmt es auf Wasser, und hat dann 0,905 spec. Gewicht; manche Stücke sinken darin unter, enthalten aber dann fremde Mineralien. Es schmilzt leicht und verändert sich dabei. Stärker erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit leuchtender, rusender Flamme, und hinterlässt dabei sehr viel, zuweilen bis zu $^1/_3$ seines Gewichts, Asche, die hauptsächlich aus Kieselerde und Eisenoxyd besteht. Wird das englische in einem Destillationsgefässe geschmolzen, so gibt es saures Wasser und ein flüchtiges, nach Naphta riechendes Oel, welches weder alkalisch noch sauer reagirt, in Alkohol schwer, und in Aether leicht auflöslich ist, und in der Retorte bleibt eine braune, zähe, in Alkohol und Wasser unlösliche, in Aether und kaustischem Alkali auflösliche Masse. Wird die Destillation noch weiter fortgesetzt, so bleibt nur eine schwarze, glänzende Kohle zurück, und es geht ein brenzliches, zugleich nach Bernsteinöl riechendes, Oel über. Das französische gibt bei der Destillation ein gelbes, bitteres, stinkendes Oel, das leichter als Wasser, und in Alkohol unlöslich ist; es reagirt sauer und ist in Alkali auflöslich. In kaltem Terpenthinöl und in Petroleum schwillt das elastische Erdpech auf. Aether und Terpenthinöl lösen im Kochen, nach Henry d. j., sowohl aus englischem als französischem, eine Art weichen Harzes auf, welches nach dem Abdampfen mit gelbbrauner Farbe und ohne alle Elasticität zurückbleibt; es schmeckt bitter, und beträgt ungefähr die Hälfte vom Gewicht des Erdpechs. In Alkohol ist es wenig löslich, aber ziemlich leicht in Kali. Es lässt sich entzünden, und verbrennt mit dem Geruch nach Petroleum. Der im Aether oder Terpenthinöl nicht auflösliche Theil ist eine grauliche, trockne, papierartige

pierartige Masse, die schwer verbrennt, sich verkohlt, und zum Theil in Kali löslich ist. Werden diese beiden einmal getrennten Bestandtheile wieder mit einander vermischt, so bekommt die Masse die Elasticität des Erdpechs nicht wieder. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht auf elastisches Erdpech. Lange mit Salpetersäure gekocht, gibt es die gewöhnlichen Producte, Harz, Gerbstoff und ein wenig Pikrinsalpetersäure.

Das elastische Erdpech ist zuerst von Henry d. J. analysirt worden, und besteht nach ihm aus

| | Von Odin. | Von Montrelais. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,250 | 58,260 |
| Wasserstoff | 7,496 | 4,890 |
| Stickstoff | 0,154 | 0,104 |
| Sauerstoff | 40,100 | 36,746 |

Johnston hat bei der Analyse dreier Varietäten von der Odingrube ganz andere Resultate erhalten, nämlich:

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,474 | 83,671 | 86,177 |
| Wasserstoff | 13,283 | 12,535 | 12,423 |
| | 98,757 | 96,206 | 98,600 |

Nr. I. war weich, klebend, stark riechend, Nr. II. härter und war vorher längere Zeit in Wasser gekocht und nachher mit siedendem Alkohol extrahirt, wobei es 18 Proc. an Gewicht verloren hatte. Nr. III. war hart, brüchig. Der constante Verlust bei den Analysen, namentlich bei der mit Alkohol extrahirten Varietät, beweisen die Anwesenheit einer eingemengten Sauerstoff-Verbindung; denn in der Hauptsache scheint hiernach das elastische Erdpech die Kohlenwasserstoff-Verbindung $C H^2$ zu enthalten.

*Naphta* und *Petroleum* oder *Steinöl* nennt man flüchtige Oele mineralischen Ursprungs. Man vermuthet, dass auch sie Producte von zerstörten organischen Körpern seien, da sie immer in den durch Wasser gebildeten Erdschichten vorkommen und zuweilen Producte von dem Prozess der Steinkohlen-Bildung zu sein scheinen. Man findet sie an sehr vielen Orten, am häufigsten jedoch in Asien. Die reinere Sorte kommt in der grössten Menge in Persien, an der nordwestlichen Seite des caspischen Meeres, bei Baku, unweit Derbend, vor. Die Erde besteht daselbst aus einem mit

Naphta durchtränkten Thonmergel. Man gräbt hier Brunnen von 30 Fuss Tiefe, in denen sich die Naphta nach und nach in bedeutender Menge ansammelt und dann ausgeschöpft wird. An einigen Stellen in der Nähe dunstet sie aus Oeffnungen in der Erde in solcher Menge aus, dass sie sich entzünden lässt und dann nicht eher zu brennen aufhört, als bis man sie auslöscht, über welchem Feuer die Einwohner nicht selten ihre Speisen kochen. Die weniger reine Sorte von Petroleum kommt hauptsächlich aus dem Lande der Birmanen. Die Stadt Rainanghong ist der Mittelpunkt eines kleinen Districts, in welchem sich mehr als 500 Petroleum-Brunnen in voller Wirksamkeit befinden. Das Land besteht aus einem sandigen Thon, der auf abwechselnden Schichten von Sandstein und verhärtetem Thon ruht. Darunter liegt ein mächtiges Lager von blassblauem Thonschiefer, der zu dem von der Steinkohlenformation gehört, und dieser, welcher unmittelbar auf Steinkohlen ruht, ist mit Petroleum durchtränkt. Die Brunnen werden einige Fuss tief in das Thonschieferlager gegraben, worin sich dann das Petroleum ansammelt, und es ist bemerkenswerth, dass das Petroleum aus diesem Erdreich so alle Feuchtigkeit verdrängt hat, dass sich in den Brunnen gar kein Wasser mit ansammelt. Bei Coalbrookdale in England hat man eine ähnliche Quelle von Petroleum, die aus einem Steinkohlenlager entspringt. Uebrigens finden sich diese flüchtigen Oele noch an sehr vielen Orten in grösserer oder geringerer Menge, und gewöhnlich dringen sie mit Quell- und Brunnenwasser hervor, auf dem sie schwimmen und von dem sie abgenommen werden. An den Capvert'schen Inseln hat man Petroleum in grossen Massen auf dem Meere schwimmen und seine Oberfläche bedecken gesehen; fast immer sieht man es hervorkommen, wo Steinkohlenlager in der Nähe von thätigen Vulcanen liegen. Reichenbach destillirte Steinkohlen, von Orlawann in der Nachbarschaft von Brünn, mit Wasser und erhielt dabei von 50 Kilogrammen Steinkohlen 150 Grammen Naphta, deren Eigenschaften derselbe mit denen der Naphta von Amiano in Italien übereinstimmend fand. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Petroleum das Product des Processes ist, welcher die Steinkohlen gebildet hat, und dass es an solchen Stellen durch unterirdische Wärme der durch vulkanische

Ursachen erhitzten Lager in die darüber liegenden kälteren Erdschichten, aus welchen es erhalten wird, hinaufgetrieben worden ist. In Europa wird das Petroleum in der grössten Menge bei Amiano im Herzogthum Parma, und in einem Thale am Berge Zibio in der Gegend von Modena gewonnen; die reinste europäische Naphta kommt von Monte Ciaro, unweit Piacenza. An allen diesen Orten kommt das Steinöl mit Wasser hervor. In Schweden wurde Petroleum in geringer Menge von v. Tilas in Brunnen am Osmundsberge in Dalarna gesammelt, hörte aber bald auf, sich zu zeigen. Das Merkwürdige dabei war, dass diese Gegend aus Uebergangskalk besteht, der ganz nahe von Granit umschlossen ist und keine von den jüngeren Gebirgsarten enthält; dieses Petroleum muss daher seinen Ursprung in dem Alaunschieferlager haben, auf welchem der Kalkstein des Osmundsberges aller Wahrscheinlichkeit nach ruht.

Hinsichtlich der chemischen Natur ist die Naphta ein ziemlich reines flüchtiges Oel, und das Petroleum ein weniger reines, indem es eine gewisse Menge nicht flüchtiger Substanz aufgelöst enthält. Die Naphta ist farblos oder schwach gelblich, hat 0,753 spec. Gewicht und hinterlässt bei der Destillation mit Wasser einen geringen Rückstand. Das Petroleum ist braungelb, hat 0,836 bis 0,878 spec. Gewicht, ist nicht so dünnflüssig wie die Naphta, und lässt nach der Destillation mit Wasser viel von einer braunen, zähen und weichen Masse zurück. Beide haben also gleiche Bestandtheile, aber in ungleichen Verhältnissen. Werden sie für sich, ohne Wasser, destillirt, so bekommt man, wie von den natürlichen Balsamen, nur einen Theil des flüchtigen Oels, und der Rückstand in der Retorte brennt an, wird braun und gibt brenzliche Producte. Die bei der Destillation mit Wasser zugleich mit Wasser zurückbleibende Substanz ist zähe, braun, hält noch eine Portion flüchtiges Oel hartnäckig zurück und ist nicht näher untersucht. Man glaubte, diese Substanz sei durch eine Verharzung des flüchtigen Oels entstanden; aber diese Vermuthung scheint unrichtig, und jene Substanz eher als eine erdpechartige, in dem Oele aufgelöste Materie zu betrachten zu sein. Es sind nur wenige Versuche über Naphta und Petroleum von verschiedenen

Stellen gemacht, und man kann daher nicht mit Gewissheit sagen, ob ihr flüchtiges Oel ganz identisch sei.

Unverdorben hat aus dem Petroleum des Handels die näheren Bestandtheile zu scheiden versucht. Er destillirte es mit Wasser bis ⅙ des Oels mit ein wenig Wasser übergegangen war; dieses übergegangene Oel war farbenlos und kochte bei + 95°. Bei fortgesetzter Destillation ging ein anderes Oel über, dessen Gewicht allmälig bis auf die Hälfte des angewandten Petroleums stieg. Dieses war dem vorhergehenden ähnlich, aber es kochte erst bei + 112°,5. In der Retorte war dann eine Flüssigkeit geblieben, die, mit Ausnahme von Wasserdämpfen, fast nichts mehr lieferte, und welche für sich bei einer Temperatur destillirt wurde, bei der sie noch nicht kochte; es wurde ein gelbliches Oel erhalten, welches einen schwachen Geruch besass und dessen Kochpunkt + 313° war. Der in der Retorte vertrocknete Rückstand trat an Alkohol ein wenig Bergtalg ab, welches krystallisirt werden konnte. Die in Alkohol unlösliche Portion des Rückstandes liess bei der Behandlung mit Aether ein in Kali unlösliches, bituminöses Harz zurück, und aus der ätherischen Auflösung setzte sich ein pulverförmiger Körper ab, und ein Kalksalz dessen Säure den Fettsäuren ähnlich zu sein schien.

In Neufchatel kommt bei Travers ein von Bitumen durchdrungener kohlensaurer Kalk vor, aus dem man ersteres abdestillirt, wodurch man ein dickes, zähes Destillat von sehr unangenehmem Geruch erhält. Wird diese Masse nachher noch einmal destillirt, so gibt sie eine übelriechende Naphta und hinterlässt eine Art von Bergtheer, den man in der Schweiz als Wagenschmiere anwendet. Diese Naphta reinigte de Saussure von dem fremden riechenden Stoff, und fand sie nachher mit der gewöhnlichen identisch. Er behandelte sie zuerst mit ¹⁄₁₀ Schwefelsäure, die nach wochenlanger Berührung und täglicher Umschüttelung eine pechartige, übelriechende Substanz abschied, darauf schüttelte er sie mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser, und hierauf endlich schüttelte er das Oel abwechselnd mit Luft und mit Wasser so lange, als noch letzteres dadurch milchicht wurde, wodurch er die Naphta rein erhielt. — De Saussure fand übrigens, dass die Naphta, die durch

Destillation von Petroleum von Gabian und aus dem Departement l'Ain in Frankreich erhalten werde, mit der rectificirten Naphta von Amiano identisch war.

v. Kobell hat das Petroleum untersucht, welches in der Nachbarschaft von Tegernsee in Baiern gewonnen wird. Es hat eine dunkelbraune, ins Grüne spielende Farbe und ist unter + 20° schwerflüssig, beinahe steif. Sein specif. Gewicht ist = 0,835 bei + 21°. Es besitzt einen starken, durchdringenden Geruch, aber wenig Geschmack. Er destillirte es in fractionirten Portionen, bis nur noch Kohle zurückgeblieben war. Die erste Portion gab, nach der von Saussure angeführten Weise mit Schwefelsäure und Alkali rectificirt, ein farbenloses, dünnflüssiges Oel von 0,778 specif. Gewicht bei + 20°, dessen Kochpunkt zwischen + 75° und + 79° fiel. Die zweite Fraction des Destillats erstarrte bei — 6° zu einer krystallinischen Masse, aus welcher das Oel ausgepresst wurde. Dieser krystallisirte Theil, welcher alle Aehnlichkeit mit Bergtalg hatte, wurde als ein krystallisirendes, talgähnliches Product der trocknen Destillation erkannt, welches wir weiter unten unter dem Namen Paraffin werden kennen lernen. Diese krystallisirte Substanz hatte bereits schon Fuchs vor v. Kobell gefunden, ohne jedoch seine Natur genauer zu bestimmen. Das daraus ausgepresste Oel war gelblich gefärbt, roch ranzig, alter Butter ähnlich, und hatte ein specif. Gewicht = 0,812 bei + 20°. Es löste sich in kochendem Alkohol, fiel aber beim Erkalten daraus nieder. Durch Behandlung mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter wurde es zersetzt und in Quellsatzsäure verwandelt. Die dritte Fraction war gelb, erstarrte bei + 13°, und bestand aus einer beinahe gesättigten Auflösung von Paraffin in einem flüchtigen Oel.

Gregory hat ungefähr dieselben Resultate mit dem Petroleum von Rangoon erhalten. Dieses ist butterartig, bräunlich, mit einem Stich ins Grüne und wird erst bei + 46° völlig flüssig. Sein specif. Gewicht ist = 0,880, und sein Geruch nicht unangenehm und wie ein Gemisch von Blumen und Rauch. Es enthält ebenfalls Paraffin. Das flüchtigste Oel, nach Saussure's Methode gereinigt und mehrere Male rectificirt, war farbenlos, leichtflüssig, von 0,744 specif. Gewicht und + 82° Siedepunkt. Die Gegenwart von Paraffin,

welches anerkannt ein Destillationsproduct der Zerstörung von Pflanzenstoffen durch höhere Temperatur ist, scheint sehr wohl mit der Idee übereinzustimmen, dass das Petroleum durch unterirdische Hitze aus den dabei zerstörten niedrigern Lagern von Steinkohlen hinaufgetrieben sein könne.

Die ausführlichste Arbeit über die Eigenschaften des flüchtigeren Oels oder der Naphta ist von Th. de Saussure ausgeführt worden. Das dabei angewandte Oel war aus dem Petroleum von Amiano ausgezogen worden. Es ist, so wie es aus der Quelle geschöpft wird, hellgelb, durchsichtig, leichtflüssig und von 0,836 spec. Gewicht. Durch wiederholte Destillationen ohne Wasser, wobei er jedesmal nur den zuerst übergehenden Theil auffing, wurde das flüchtige Oel von 0,753 spec. Gewicht bei + 16°, und klar, farblos und dünnflüssig, wie Alkohol, erhalten. Es hatte einen schwachen Geruch, keinen Geschmack, sein Siedepunct war + 70°, erhöhte sich aber bis zu 89°; sein Dampf, mit atmosphärischer Luft bei ihrer gewöhnlichen Temperatur vermischt, dehnt dieselbe, bei + 22°,5, von 100 zu 106,67 aus, und verhält sich in seiner Dichtigkeit zur Luft wie 2,833 : 1000. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit leuchtender Flamme und viel Rus. Vom Licht und der Luft wird es nicht zersetzt. Nach Verlauf von drei Jahren fand de Saussure dasselbe noch ganz unverändert. Hierdurch wird die Meinung derjenigen widerlegt, die behaupten, dass die zähe Substanz in diesen Oelen durch die Einwirkung der Luft gebildet sei. De Saussure fand, dass dieses Oel, welches 6 Jahre lang mit einer abgemessenen Portion Sauerstoffgas eingeschlossen gewesen war, nicht mehr als 9,4 Procent seines Volums davon aufgenommen hatte.

Lässt man die gereinigte Naphta in atmosphärischer Luft verdunsten, so brennt dieses Gemenge gerade wie ölbildendes Gas; explodirt aber selbst durch den elektrischen Funken nicht. Wird dasselbe aber zugleich entweder mit etwas Wasserstoffgas oder mit einer grösseren Menge Sauerstoffgas gemengt, so entzündet es sich durch den elektrischen Funken, und zerschmettert dabei auch die dicksten Eudiometerröhren. Werden Dämpfe von Naphta durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, so erhält man metallglänzende Kohle in der Röhre, ein brenzliches Oel, gemengt mit Kohle und

einer festen, flüchtigen Substanz, die sich bei + 35° daraus in farblosen, durchsichtigen, rhomboidalen Tafeln sublimiren lässt, analog den auf gleiche Weise aus Alkohol und Aether erhaltenen Krystallen; und endlich Kohlenwasserstoffgas im Minimum, aber keine Spur weder von Kohlensäure noch Wasser. In Wasser ist sie unlöslich, welches aber ihren Geruch annimmt. Wasserfreier Alkohol lässt sich damit in allen Verhältnissen vermischen; Alkohol von 0,82 spec. Gewicht löst bei + 12° ⅕, und von 0,835 bei 21° nur 0,14 seines Gewichts Naphta auf. Mit Aether, so wie flüchtigen und fetten Oelen, lässt sie sich in allen Verhältnissen vermischen. Sie löst im Kochen ungefähr 1/12 ihres Gewichts Schwefel auf, der daraus beim Erkalten in schönen, glänzenden Nadeln anschiesst, die beim Herausnehmen zerspringen und den Glanz verlieren. Sie löst im Kochen ungefähr 1/16 ihres Gewichts Phosphor auf; beim Erkalten setzt sich ein Theil Phosphor in Tropfen oder pulverförmig ab, aber nach einigen Tagen bilden sich in der Auflösung prismatische Krystalle von Phosphor. Sie löst ⅙ ihres Gewichts Jod auf. Chlor hindurch geleitet, zersetzt dieselbe, unter Bildung von Salzsäure, die theils als Gas sogleich entweicht, theils die Flüssigkeit rauchend macht. Wird die Salzsäure daraus durch Wasser weggenommen, so bekommt man ein, im Aeusseren der Naphta ähnliches Oel, aber von 0,884 spec. Gewicht, das etwas weniger brennbar und in wasserfreiem Alkohol leichter löslich ist, als reine Naphta, auch durch Einwirkung der Säuren leichter verändert wird. In der Kälte wirkt concentrirte Schwefelsäure auf Naphta gar nicht, und in der Wärme nur unbedeutend ein. Rauchende, farblose Salpetersäure wird erst in der Wärme davon gelb, scheint aber im Uebrigen die Naphta nicht zu verändern. Hierdurch lässt sich leicht eine Verfalschung mit Terpenthinöl entdecken, denn eine damit gemengte Naphta färbt die Säure in wenigen Minuten braun. Von Chlorwasserstoffsäuregas absorbirt die Naphta ihr 2½faches Volum, ohne sich aber zu verändern. Kaustische Alkalien vereinigen sich nicht damit, und sie absorbirt ohne alle Veränderung ihr 2½faches Volum Ammoniakgas. Es ist bekannt, dass man die Naphta zur Aufbewahrung des Kaliums anwendet, weil sie keinen Sauerstoff enthält. Auch verändert sich das Metall darin nicht.

wenn das Gefäss gehörig verschlossen ist; hat aber die Luft Zutritt, so wird die Naphta, wie andere Flüssigkeiten, davon durchdrungen, das Kalium oxydirt sich dann auf Kosten der Luft und umgibt sich mit einer dicken, braungelben, in der Naphta unlöslichen Masse, die eine Verbindung von Kali mit einer durch Mitwirkung desselben vielleicht oxydirten Naphta ist.

Die Naphta löst Zucker, Gummi und Stärke nicht auf, dagegen aber verschiedene Harze, wie z. B. das eine Harz im Colophon; sie löst in der Wärme kaum $^1/_{100}$ ihres Gewichts Gummilack und Copal, und Bernstein gar nicht auf. Wachs zerfällt darin, löst sich aber in der Kälte wenig auf; in der Wärme vermischen sie sich in allen Verhältnissen. Caoutschuck schwillt darin auf, aber die Naphta löst kaum $^1/_{1000}$ ihres Gewichts davon auf; im Kochen etwas mehr. Ich verweise übrigens auf den Art. Caoutschuck.

Mehrere Chemiker haben die Zusammensetzung der Naphta zu bestimmen gesucht. Th. de Saussure fand in der flüchtigeren von 0,753 specif. Gewicht: 84,65 Kohlenstoff und 13,31 Wasserstoff (Verlust = 2,04). Eine weniger flüchtige von 0,836 specif. Gewicht enthielt 88,02 Kohlenstoff und 11,98 Wasserstoff = $C^3 H^5$. Dumas fand 86,40 Kohlenstoff und 12,7 Wasserstoff, wovon er dieselbe Formel, wie de Saussure, ableitete. Er bestimmte durch einen directen Versuch das specif. Gewicht derselben in Gasform, und bekam dasselbe Resultat, wie de Saussure. Blanchet und Sell fanden in dem flüchtigeren Oel, welches bei + 15° ein specif. Gewicht von 0,794 hatte, und bei + 94° kochte: 85,4 Kohlenstoff und 14,23 Wasserstoff (Verlust = 0,27) = $C H^2$, und in der weniger flüchtigen, von 0,849 specif. Gewicht und + 215° Siedepunkt: 87,7 Kohlenstoff und 13,0 Wasserstoff (Ueberschuss = 0,7). Zuletzt hat sich Hess mit der Analyse dieser verschieden flüchtigen Naphtaarten beschäftigt. Das Resultat seiner Arbeit ist, dass sie alle aus 85,96 Kohlenstoff und 14,04 Wasserstoff bestehen, d. h. dass sie doppelt so viel Atome von Wasserstoff, als von Kohlenstoff enthalten. Prüft man dieses Resultat mit dem von de Saussure und Dumas gefundenen specif. Gewicht der Naphta in Gasform, so wird es davon nicht bestätigt

während de Saussure's und Dumas's Zusammensetzungsformel damit übereinstimmt, denn:

| | |
|---|---|
| 3 Vol. Kohlengas | = 2,5284 |
| 5 Vol. Wasserstoffgas | = 0,3440 |
| Verdichtet zu 1 Vol. Naphtagas | = 2,8724 |

welches um 0,039 das durch Versuche gefundene Resultat übersteigt. Es bleibt also noch übrig, zur völligen Gewissheit zu bringen, welche von diesen die richtige Zusammensetzung ist, wobei sicherlich das specif. Gewicht in Gasform immer die beste Controle bleibt. Ist Hess's Resultat das richtigere, so muss das Gas 2,9412 wiegen.

Naphta und Petroleum werden in der Chemie zur Aufbewahrung des Kaliums und anderer sehr oxydirbarer Metalle angewendet; in der Pharmacie werden sie als Heilmittel gebraucht, und ihre allgemeinste Anwendung ist als Brennmaterial zur Erleuchtung, da wo ihr Rauch nicht beschwerlich werden kann.

*Alaunschiefer.* Zu diesen Ueberresten einer zerstörten Organisation gehört ohne Zweifel die kohlenartige, brennbare Substanz, von welcher der Alaunschiefer durchdrungen ist, der zuweilen so reich an brennbaren, durch die Destillation verflüchtigbaren Stoffen ist, dass er mit Flamme brennt. Diese kohlige Substanz ist darin innig mit Bestandtheilen von fein gepulvertem Granit und Schwefelkies gemengt, die von jener durchdrungen, zu einer festen schieferigen Masse erhärtet sind. Die brennbaren Bestandtheile des Alaunschiefers sind ohne allen Zweifel Ueberreste von der Zerstörung der ältesten und ersten Organisation der Erde; denn oft findet man in der oberen oder unteren Oberfläche der Lager, seltener im Inneren derselben, Ueberreste von zerstörten Schalthieren, deren aus kohlensaurem Kalk bestehende Gehäuse sich erhalten haben. Die brennbare Masse des Alaunschiefers ist, so viel mir bekannt ist, noch nicht näher chemisch untersucht, verdient aber gewiss aus vielen Gesichtspunkten eine solche Untersuchung. Sein Verhalten bei der trockenen Destillation werde ich weiter unten angeben. Der kohlensaure Kalk, welcher zuweilen grosse, meist runde Räume in den Alaunschieferlagern ausfüllt, enthält öfters in seinen Krystallen ein der Naphta ähnliches, aber mit ihr nicht identisches, höchst flüchtiges Oel, welches man beim



Reiben oder Pulvern der Krystalle durch den Geruch entdeckt, und ein Product von den Stoffen zu sein scheint, woraus die brennbare Substanz des Alaunschiefers entstanden ist, gleichwie das Petroleum von der Grundmasse der Steinkohlen hervorgebracht zu sein scheint. Solcher kohlensaurer Kalk wird Stinkstein genannt.

*Eigener Stoff im Mineralwasser.* Man hat bemerkt, dass verschiedene Mineralwasser in den vulkanischen Gegenden von Frankreich und Ober-Italien eine stickstoffhaltige, wie organische Körper zusammengesetzte Substanz enthalten. Sie ist von mehreren Chemikern untersucht worden, ich werde ihre Resultate hier mittheilen. 1) Nach Vauquelin kommt in dem alkalischen Wasser bei Vichy in Frankreich eine Substanz vor, welche durch Beihülfe des Alkali's aufgelöst zu sein scheint. Das Wasser ist dadurch nicht gefärbt, steht es aber in Berührung mit der Luft, so setzt er sich auf der Oberfläche als eine grüne, schleimige Substanz ab. Vauquelin untersuchte eine Portion davon, die in einer gläsernen Flasche von Vichy gesandt war. Es war eine bei durchfallendem Lichte grüne, und bei zurückfallendem Lichte hellrothe Flüssigkeit, aus der sich ein Theil der Masse niedergeschlagen hatte. Der aufgelöste Theil färbte ein hineingetauchtes Papier grün und bald darauf blau. Alkali zerstörte diese Farbe, und Säuren stellten sie wieder her. Die Auflösung wird von Säuren in blaugrünen Flocken gefällt, die mit purpurartiger rother Farbe von kohlensaurem Alkali aufgelöst und von Salpetersäure daraus mit schön blauer Farbe gefällt werden. Concentrirte Salpetersäure und Chlor zerstören die Farbe gänzlich. Die Auflösung wird durch Alkohol, durch Galläpfelinfusion und beim Erhitzen bis +81° coagulirt. Das Coagulirte ist grün, wird aber beim Kochen gelb. In der vom Coagulum abfiltrirten Flüssigkeit fand Vauquelin essigsaures Natron und essigsauren Kalk, von deren Säure er glaubt, dass sie erst nachher auf Kosten des organischen Stoffs gebildet und vom kohlensauren Natron und Kalk des Wassers gesättigt worden sei, weil das Wasser selbst in seinem frischen Zustande keine essigsauren Salze enthält. Zum Beweise dafür, dampfte er einen Theil der nicht coagulirten Auflösung bei gelinder Wärme ab, wobei sich, ge-

rade, wie bei den Auflösungen des Käsestoffs, auf der Oberfläche eine Haut bildete, indem die Masse dunkler wurde und zuletzt deutliche Zeichen von freier Säure gab, die Vauquelin als Essigsäure erkannte. — Die durch Wärme coagulirte Auflösung behält noch eine Portion aufgelöst, die, nach dem Abdampfen bis zur Syrupsdicke, von Alkohol mit schmutzig-gelber Farbe ausgezogen, und die aus ihrer Auflösung in Wasser von Galläpfelinfusion gefällt wird.

Der unaufgelöste Theil der organischen Stoffe des Wassers war braun, zähe und klebrig, wurde aber durch Austrocknen pulverig und gelbgrün. Bei der Destillation gab er kohlensaures Ammoniak in Krystallen, etwas brenzliches Oel, wenig Wasser und Gas. Die zurückbleibende Kohle war glänzend und pulverig, und hinterliess nach dem Verbrennen 65 Proc. vom Gewichte der Masse Asche, die aus ¾ kohlensaurem Kalk und ¼ Eisenoxyd bestand. Die Kohle betrug 18,5 und die flüchtigen Stoffe 16 Proc. Dieser Körper wurde partiell und mit gelber Farbe sowohl von kohlensaurem als kaustischem Alkali aufgelöst, wobei eine körnige, hellgelbe Substanz ungelöst blieb. Weitere Versuche hat Vauquelin damit nicht angestellt. Er vergleicht den aufgelösten, grünen Stoff mit thierischem Eiweiss, dem er, nach seiner Angabe, am meisten gleicht.

2) Nach den Versuchen von Anglada ist in den Schwefelwassern der Pyrenäen ein, dem eben beschriebenen analoger, Körper enthalten, dem Anglada den Namen *Glairine* gegeben hat. Er ist gewöhnlich ungefärbt; in einigen Quellen, besonders den wärmeren, ist er jedoch rosafarben, selbst blutroth. Er schmeckt fade, ist in feuchtem Zustande schleimig, in trocknem Zustande halbdurchsichtig und von hornartigem Ansehen. Bei der trocknen Destillation liefert er ausser den gewöhnlichen Producten kohlensaures Ammoniak und Sshwefelwasserstoffgas. Er schmilzt nicht und seine Einäscherung ist schwierig. Im Wasser wird er wieder schleimig. In der Kälte löst sich davon in Wasser nur eine kleine Menge. Aber diese Lösung ist nicht schleimig und coagulirt auch nicht beim Erkalten. Alkohol und Aether lösen ihn nicht auf, und Salpetersäure zerstört ihn. Essigsäure, kohlensaure und ätzende Alkalien lösen ihn in grösserer Menge als reines Wasser. Seine wäsrige Lösung

wird durch die Chlorüre von Quecksilber und Zinn langsam gefällt; essigsaures Bleioxyd bewirkt darin einen schmutzigweissen Niederschlag und salpetersaures Silberoxyd und Galläpfel-Aufguss geben darin braune Niederschläge. Die Lösung dieses Körpers erleidet keine Fäulniss. Nach einer Berechnung von Monheim würden die Schwefelwasser von Aachen und Burtscheid täglich 1000 Pfund von dieser Substanz liefern. Es kann wohl möglich sein, dass dieser Körper diese Quellen in Schwefelwasser verwandelt, denn Vogel hat gefunden, dass organische Körper, wenn sie sich mit schwefelsauren Salzen zugleich in Wasser aufgelöst befinden, in einem verschlossenen Gefäss die Schwefelsäure zersetzen und zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung geben, während sich die Base theilweise mit diesem, und theilweise mit der sich erzeugenden Essigsäure verbindet.

Neuere Untersuchungen von Turpin und Nees von Esenbeck d. J. machen es sehr wahrscheinlich, dass diese in Quellwasser gefundenen Stoffe nichts anderes sind, als Producte von Oscillatorien, Tremellen, oder Infusionsthierchen. Aber diese Stoffe mögen herstammen, woher sie wollen, so sind sie immer Gegenstände für die chemische Untersuchung und gehören als solche zu dieser Abtheilung der Wissenschaft.

*Petrefacten.* Unter diesem Namen versteht man in der Erdrinde vorkommende Ueberreste von Pflanzen oder Thieren, die, mit Beibehaltung ihrer äusseren Form und bisweilen auch ihrer Farbe, ihre organischen Bestandtheile gegen unorganische vertauscht haben. Ein Theil der Petrefacten ist nichts anderes, als unzerstörbare Ueberreste, z. B. Schalen von Schalenthieren. Ein anderer Theil ist der Eindruck von organischen Körpern, umschlossen von der Erdmasse, die, gleichwie Formsand, deren Form und Härte angenommen hat. Das Eingeschlossene ist darauf mit wenig Veränderung entweder nur eingetrocknet, was selten der Fall ist, oder es hat allmälig und sehr langsam eine Verwesung erlitten, die sehr verschieden von der ist, welche auf der Erdoberfläche unter dem Einfluss von Licht, Wärme, Luft und Wasser stattfindet, worauf eine harte, kohlenartige, schwarze Masse übrig bleibt, die die Form behält. Hierher gehören die Petrefacten von Schlangengras, Samen und harten Früchten, die in

der Steinkohlenformation gefunden werden. Ein nicht unbedeutender Theil der in Wasser löslichen Bestandtheile des organischen Körpers ist während dem von der umgebenden Erdmasse eingesogen worden, und hat in dieser denselben Veränderungsprocess erlitten, während die umgebende Erde mit einer übrig gebliebenen, schwarzen, kohlenartigen Masse durchdrungen angetroffen wird. Aber ein noch anderer Theil ist unter vollkommener Beibehaltung seiner Form, mit deutlicher Zeichnung seiner inneren Structur, in einen vollkommen unorganischen Körper, gewöhnlich immer Kieselerde, selten kohlensaure Kalkerde, verwandelt worden. Ganze Holzstämme findet man in chalcedonartigen Quarz verwandelt, an dem jedes Organ des inneren Bau's des Holzes erkennbar ist und beim Schleifen und Poliren so deutlich wird, dass man daran mit aller Sicherheit die Textur der vorweltlichen Holzarten studiren kann. Dieser Umstand beruht darauf, dass jedes verschiedene Organ der Pflanze der Kieselerde darin eine verschiedene Farbe ertheilt hat.

Göppert hat diese Petrefactenbildung nachgemacht und gezeigt, dass man durch Kunst ein Pflanzengebilde in ein Metalloxyd, Metall, Kieselerde verwandeln kann, wenn man eine Pflanze von der Auflösung eines Metallsalzes oder von Kieselfluorwasserstoffsäure durchdringen lässt, sie dann trocknet und ihre brennbaren Bestandtheile, sowie auch die flüchtigen Theile des Salzes, durch eine vorsichtige Erhitzung darin zerstört. Von Pflanzen, die mit schwefelsaurem Eisenoxydul getränkt waren, bleibt dann Eisenoxyd, welches nicht allein die äussere Form der Pflanze hat, sondern auch deren innere Structur mit bewundernswürdiger Deutlichkeit, zeigt. Von Silber- und Goldsalzen bleiben die reducirten Metalle, und von der mit Kiesel durchtränkten Pflanze bleibt ein chalcedonartiges Skelett zurück. Bei der Bildung von Kieselpetrefacten hat wahrscheinlich nicht Glühen, sondern ein langsamer Verwesungsprocess die organische Substanz weggeschäfft, mit Zurücklassung der Bestandtheile, welche die Asche ausmachen, und welche in verschiedenen Theilen des Gewebes ihrer relativen Menge nach sehr verschieden sind; einige enthalten gar kein Eisen, andere mehr oder weniger, wonach sich diese verschiedenen Theile durch verschiedene Farben auszeichnen, die deutlich die innere Structur des vergangenen Körpers

ausweisen. Wie die Kieselerde in flüssiger Gestalt hinzugekommen sein mag, ist wohl nicht leicht zu erklären; durch Kieselfluorwasserstoffsäure ist es gewiss nicht geschehen, sondern wahrscheinlich in Form einer sehr concentrirten Auflösung der Kieselerde in Wasser. Zwar ist die Kieselerde in Wasser entweder ganz unlöslich, oder doch nur in einem geringen Grade darin auflöslich; aber in Statu nascenti, z. B. wenn Schwefelsilicium durch Wasser zersetzt wird, kann sie vom Wasser in solcher Menge aufgelöst werden, dass die Flüssigkeit am Ende zu einer Gallert erstarrt. Wahrscheinlich hat die Natur noch andere Wege, als diesen, dergleichen concentrirte Auflösungen von Kieselerde in Wasser hervorzubringen. Göppert fand ausserdem bei seinen Versuchen, dass Pflanzen oder Pflanzentheile, die Kalisalze enthalten, sich nicht mit Beibehaltung ihrer äusseren Form und inneren Structur petrificiren lassen, weil der Einfluss des Kali's auf den petrificirenden unorganischen Körper veranlasst, dass die Form mehr oder weniger zerstört wird, und leitet hieraus den Umstand ab, dass so wenig dicotyledonische Pflanzen, die immer daran sehr reich sind, in Kieselerde verwandelt gefunden werden.

---

## III. Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe durch höhere Temperatur.

Werden organische Stoffe bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt, so vereinigen sich die Bestandtheile in anderen Verhältnissen, die sich in dem Grade, als die Temperatur steigt, verändern. Geschieht das Erhitzen, ohne dass die Luft Zutritt haben kann, so bilden sich eine Menge flüchtiger Stoffe, welche abdestilliren und Kohle zurücklassen; geschieht es dagegen in offener Luft, so entzünden sich diese sich verflüchtigenden Stoffe und brennen, indem sie eine Flamme bilden, worauf zuletzt eine Kohle zurückbleibt, die unter günstigen Umständen ebenfalls verbrennt, und dabei die unorganischen, nicht verflüchtigbaren Stoffe, welche der organische Körper enthielt, als sogenannte Asche zurücklässt.

Hinsichtlich der durch Einwirkung einer erhöhten Temperatur hervorgebrachten Producte, können wir diesen Zer-

störungsprocess in drei Abtheilungen bringen, nämlich: Röstung, trockne Destillation und Verbrennung.

A. Röstung.

Unter Rösten versteht man, wenn ein organischer Stoff, mehrentheils bei Zutritt der Luft, einer so hohen Temperatur ausgesetzt wird, dass, nach Verdampfung des Wassers, die näheren Bestandtheile anfangen, von der Hitze verändert und mehr oder weniger braun zu werden. Die Beschaffenheit dieser Veränderungen ist wohl niemals mit besonderer Aufmerksamkeit chemisch untersucht worden, obgleich die Producte davon von sehr grosser und allgemeiner Anwendung sind. Was man darüber weiss, ist, dass die in einem gerösteten Pflanzentheil enthaltenen Stoffe, ohne ihre Eigenschaften und ihre Löslichkeit gänzlich zu verändern, braun werden, einen sogenannten angebrannten oder brenzlichen Geschmack annehmen, und dass gewisse, zuvor weniger lösliche Stoffe leichter löslich werden. Zu den verschiedenen Endzwecken lässt man hierbei die Hitze verschieden lange einwirken. Röstungsproducte von allgemeinerer Anwendung sind:

*a)* Portermalz, eine gekeimte Gerste, die bei einer so hohen Temperatur getrocknet ist, dass sie angebrannt schmeckt, ohne im Bruche braun zu sein.

*b)* Stärke, durch Rösten in Stärkegummi verwandelt (Bd. VI. pag. 403).

*c)* Zucker, zu einer braunen, in Wasser löslichen Masse geschmolzen, womit Essig, Branntwein u. a. gelb gefärbt werden.

*d)* Kaffebohnen, gebrannter Kaffe, schon Bd. VII. p. 541. erwähnt.

*e)* Roggen, Gerste, Erbsen, getrocknete Runkelrüben, Cichorienwurzel, die Saamen von Astragalus baeticus, von Iris pseudacorus u. a., auf dieselbe Art wie gebrannter Kaffe behandelt, geben braune, dem Kaffedecoct etwas ähnliche Auflösungen, die als inländisches Ersatzmittel für den Kaffe gebraucht werden.

B. Trockne Destillation.

Unter trockner Destillation versteht man einen Zerstörungsprocess von Stoffen, die nicht unverändert verflüchtigt

werden können, und welcher auf die Weise bewerkstelligt wird, dass man die Stoffe in einem Destillationsapparate, ohne dass die Luft zutreten kann, einer allmählig steigenden Temperatur aussetzt. Dieser Zerstörungsprocess kann theils mit Zusatz von anderen Reagentien geschehen, wie z. B. Alkalien, alkalischen Erden, Körpern, die Sauerstoff abgeben, wie Metalloxyden, oder die Schwefel abgeben, wie Schwefelbasen, wobei denn die Producte auf mannigfache Weise variiren.

Trockene Destillation ohne fremden Zusatz ist nichts Anderes, als eine durch katalytische Wirkung der Wärme entstandene Veränderung. Diese Wirkung besteht dann in der Umwandlung des erhitzten Stoffs in einen oder mehrere flüchtige Körper und in einen oder mehrere nicht flüchtige.

Wird ein organischer, wasserfreier Körper erhitzt, bis er anfängt flüchtige Theile abzugeben, und dann ununterbrochen in dieser Temperatur erhalten, so lange sich noch etwas Flüchtiges entwickelt, so bilden sich beständig dieselben flüchtigen Materien und der Rückstand besteht zuletzt aus einem nicht flüchtigen und bei dieser Temperatur nicht veränderlichen Körper. Gegenstand der Untersuchung werden demnach 1) die Natur des flüchtigen, und 2) die Natur des nicht flüchtigen Körpers.

Wird nun dieser Rückstand von Neuem erhitzt, bis wiederum flüchtige Körper daraus entwickelt zu werden anfangen, d. h., wenn er geschmolzen ist, bis ein neuer Siedepunkt eintritt, und dann in dieser Temperatur erhalten, so lange sich noch etwas Flüchtiges entwickelt, so bekommt man andere flüchtige Producte und einen anderen, nicht flüchtigen Rückstand zu untersuchen.

Wir wollen annehmen, dieser werde von Neuem einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, komme abermals ins Sieden und werde in dieser Temperatur unverändert erhalten, so hat man wiederum dasselbe Verhalten, nämlich neue flüchtige Stoffe und einen neuen nicht flüchtigen Rückstand. Man kann sich vorstellen, dass auf diese Weise mehrere Siedepunkte bei 4 bis 5 verschiedenen Thermometergraden neue Theilungen veranlassen werden, bis endlich bei dem letzten nur Kohle zurückbleibt.

Es ist klar, dass wenn man die flüchtigen Producte, um sie

sie einer Untersuchung zu unterwerfen, alle mit einander vermischen wollte, um sie nachher von einander zu trennen, man die Untersuchung bedeutend erschweren, oder die Trennung selbst ganz unmöglich machen würde. Aber das ist es gerade, was bei unsern gewöhnlichen Versuchen über trockene Destillation geschieht, wo die Masse einer unaufhörlich höher steigenden Temperatur ausgesetzt wird, bis zuletzt nur Kohle übrig bleibt. Durch die progressive Erhöhung der Temperatur geschieht es, dass zu gleicher Zeit Producte von allen Epochen gebildet werden; die der letzten Epoche auf dem Boden des Gefässes und an seinen Wänden, die der ersten fortfahrend mitten in der Masse, und die anderer Epochen in dem Zwischenraum zwischen Centrum und Peripherie. Dadurch werden die Destillationsproducte so mannigfaltig und so schwierig zu trennen, so dass die Bestimmung der einzelnen wirklich zu den schwierigsten Aufgaben der Chemie gehört.

Die meisten der bis jetzt studirten Producte der trockenen Destillation sind solche gewesen, welche bei der Verkohlung von Holz in verschlossenen Gefässen gebildet werden; aber die Bestimmung wird hier noch mehr dadurch erschwert, dass das Holz noch eine Menge anderer Pflanzenstoffe enthält, von denen jeder einzelne wieder besondere Destillationsproducte gibt, so dass das Ganze eine Mannigfaltigkeit von Producten darbietet, deren Trennung von einandor ganz unmöglich ist.

Wollte man diese Erscheinungen genau studiren, so müsste man damit anfangen, vor der Destillation einen jeden Stoff für sich genau zu isoliren und die Destillationsproducte eines jeden einzelnen von verschiedenen, aber unverändert erhaltenen Temperaturen, und dann ihr Gemenge untersuchen, wobei vielleicht wieder Producte entstehen können, die keiner für sich allein hervorgebracht haben würde.

Allein nicht genug, dass einer nnd derselbe organische Körper bei der trockenen Destillation in ungleich hohen Temperaturen ungleiche Producte liefert, auch der Zusatz von unorganischen Körpern bringt Verschiedenheiten in den Destillationsproducten hervor. Man hat daher auch dio katalytischen Wirkungen der Wärme unter dem Einfluss von Reagentien zu studiren.

1) Alkalien und alkalische Erden, welche Kohlensäure binden und sie behalten, determiniren die Bildung dieser Säure in Fällen, wo sonst der Kohlenstoff andere Verbindungen eingegangen wäre. Dadurch entstehen dann andere Destillationsproducte, die theils keinen, theils weniger Sauerstoff enthalten, als diejenigen, welche sich ohne Zusatz der starken Base bilden.

2) Durch Beimischung von Metalloxyden, die ihren Sauerstoff schwer abgeben, entstehen andere Verbindungen, das Metall vereinigt sich mit Kohlenstoff, und sein Sauerstoff trägt zur Bildung höher oxydirter Producte bei.

3) Beimischung von nicht oxydirten Metallen in fein vertheiltem Zustand, besonders solchen, welche sich in einer Temperatur auf Kosten der Masse oxydiren, und in einer anderen davon reducirt werden, z. B. Eisen.

4) Beimischung von Schwefelbasen, z. B. Schwefelbarium, Schwefelkalium, Schwefelblei, Schwefeleisen in ungleichen Schwefelungsstufen, wobei die Metalle den Schwefel gegen Sauerstoff austauschen und Schwefelverbindungen von zusammengesetzten Radicalen entstehen.

Mit einem Wort, der Zusatz eines jeden anderen veränderbaren Körpers bei der trocknen Destillation gibt zur Entstehung anderer Verbindungen Anlass.

Erinnert man sich dann der Menge verschiedener Stoffe des Pflanzenreichs, wovon jeder für sich, je nach ungleicher Zusammensetzung, ungleiche Destillationsproducte geben muss, die wiederum in Vermischung mit anderen, vor der Destillation zugesetzten, organischen oder unorganischen Materien variiren müssen, so sieht man, welche Quelle zur Erzeugung neuer Verbindungen die trockne Destillation sein muss; es wäre möglich, dass sie an eigenen Zusammensetzungen eben so reich würde, wie die ganze lebende Natur selbst. Aber wenn unsere Kenntnisse in diesem Gebiete sowohl geordnet als bereichert werden sollen, so muss es ab ovo studirt werden, dadurch dass man eine Menge ternärer und quaternärer Oxyde bei unveränderlichen und richtig getroffenen Temperaturen der trocknen Destillation unterwirft, dass man sie in diesen Temperaturen so lange erhält, als sie noch flüchtige Stoffe abgeben, und dass man sowohl die Destillationsproducte als die Rückstände untersucht und analysirt, indem

man nachher die Destillation des Rückstandes in der Art weiter treibt, wie oben angedeutet wurde. Alsdann ist das Verhalten derselben Körper bei der trocknen Destillation unter Beimischung von Reagentien verschiedener Art und in verschiedenen relativen Mengen zu untersuchen. Eine so beschaffene Untersuchung der Producte der trocknen Destillation ist allerdings weit mehr, als dass dazu die Arbeit der ganzen Lebenszeit eines einzigen Menschen ausreichen sollte; allein wie langsam auch dies auf solche Weise zu gehen scheinen könnte, so würde man doch auf diesem Wege weit rascher zum Ziele gelangen, als auf dem bisher betretenen, wo die Erscheinungen und Producte der trocknen Destillation in keinem Zusammenhang studirt werden, sondern man nur strebt nach Entdeckungen neuer Körper in den widerwärtigen Gemischen, welche durch Destillation von Holz, Steinkohlen, Oelen, Fetten u. s. w. hervorgebracht werden, was an sich keineswegs missbilligt werden kann. Ich will mit diesen Bemerkungen nur darauf aufmerksam machen, dass auf diesem Wege eine wissenschaftliche Kenntniss der trocknen Destillation und ihres Verlaufes niemals erreicht werden kann, wenn auch bisweilen der Zufall mit der Entdeckung noch so merkwürdiger Körper begünstigt.

Bei der Destillation von chemisch reinen Körpern, wie z. B. wasserhaltigen Pflanzensäuren, geschieht es öfters, dass zu gleicher Zeit Producte entstehen, welche andeuten, dass gleichzeitig zweierlei Arten von Zersetzung vor sich gehen, ungeachtet in allen Theilen der Masse nur eine einzige Temperatur statt findet. Man sieht dies z. B. wenn sich aus der zerstört werdenden Säure eine Säure bildet und verflüchtigt, die sich von der ersteren nur durch Subtraction von 1 oder 2 Atomen Wasser unterscheidet, welche Wasseratome man neben der neu gebildeten Säure in dem Destillationsproduct wieder findet, während ausser diesen zugleich noch andere Producte gebildet werden, die einen ganz anderen Zersetzungsprocess anzeigen. Zur Erklärung dieses Umstandes hat man zwei Punkte zu bemerken: 1) Bei der Destillation einer wasserhaltigen Säure influiren der Sauerstoff und der Wasserstoff des Wassers auf eine gewisse Portion der Säure, während eine andere Portion, zu wasserfreier Säure geworden, in andere Producte verwandelt wird,

die dann öfters aus einer neuen Säure bestehen, entstanden durch Subtraction von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser verwandelt, welches mit der neuen Säure zu wasserhaltiger Säure verbunden bleibt. Z. B. wasserhaltige Citronensäure wird zu gleicher Zeit in eine flüchtige wasserhaltige Säure, nämlich Brenzcitronensäure, die mit wasserfreier Citronensäure gleiche Zusammensetzung hat, und in eine braune, nicht flüchtige, bittere extractartige und zerfliessliche Substanz und einige gasförmig weggehende Stoffe verwandelt. Die Weinsäure verliert ⅓ ihres Wassers ohne sonst eine Veränderung, und verwandelt sich in eine metamorphische Säure, welche die Bestandtheile von 3 At. Weinsäure und 2 At. Wasser enthält; und wird die Temperatur noch weiter erhöht, so theilt sich 1 Atom von dieser letzteren Säure gerade auf in 2 Atome einer flüchtigen wasserhaltigen Säure, nämlich Brenztraubensäure; aber gleichzeitig schwärzt sich die Masse dabei, es bilden sich Kohlensäuregas, Essigsäure, ein spiritusartiger Körper, eine gelbe, bittere, mit den Dämpfen sich verflüchtigende Substanz, und das Product, statt nur aus Brenztraubensäure zu bestehen, enthält diese vermischt mit den eben genannten Producten. 2) Der zweite Umstand, der hier einwirken kann und wahrscheinlich in vielen *Fällen* einen Einfluss ausübt, ist eine katalytische Einwirkung eines der Zersetzungsproducte, wodurch eine Zersetzung unter der doppelten Einwirkung des katalytischen Einflusses von jenem und von dem der Wärme fortfährt. Dadurch wird die Erforschung der Destillationsproducte viel schwieriger, und durch diese beiden Umstände wird dann veranlasst, dass, selbst unter Beibehaltung derselben Temperatur, die Destillationsproducte vom Anfang andere sein können, als die vom Ende.

Inzwischen bin ich überzeugt, dass, wie verwickelt auch jetzt die Producte von der trocknen Destillation organischer Stoffe zu sein scheinen, sich auch diese ermitteln lassen und eine Mannigfaltigkeit von einfachen Verhältnissen darbieten werden, wenn nach und nach die Reihe an sie kommt, von rein theoretischen Gesichtspunkten aus untersucht zu werden; und gewiss werden diese Arbeiten sehr erleichtert werden durch die während dessen unternommenen Bestrebungen, in den Destillationsproducten gewisse Stoffe aufzusuchen und isolirt darzustellen, so wie es bis jetzt durch **Reichenbach's**,

**Runge's**, **Fremy's** u. a. geglückte und so gut durchgeführte Arbeiten geschehen ist.

Aber von diesen Betrachtungen, was eigentlich das Studium der trocknen Destillation sein müsste, wollen wir uns nun zu einer Darstellung des Standpunktes wenden, auf welchem sich unsere Kenntnisse davon gegenwärtig befinden durch die Versuche, ohne stationäre Temperatur, sie unter steigender Hitze fortfahren zu lassen, bis sich endlich aus dem in der Retorte bleibenden Rückstand nichts mehr verflüchtigt.

Wird eine organische Substanz, z. B. Zucker, Stärke, Harz, Holz, zuvor von allem, ohne Zersetzung austreibbaren Wasser befreit, der trocknen Destillation ausgesetzt, so gerathen die schmelzbaren zuerst in Fluss und dann in's Sieden. Dabei geht in die Vorlage eine Flüssigkeit über, die zuerst farblos ist, dann gelblich wird; bei steigender Temperatur werden die Dämpfe rauchig, das Destillat immer mehr gefärbt, und durch den Tubulus der Vorlage entweichen rauchige Gase. Zu der Flüssigkeit mischen sich nun ölige Tropfen, anfangs dünnflüssig und wenig gefärbt, dann immer gefärbter und von dickerer Consistenz, so dass sich der Retortenhals allmälig mit einer zähen, schwarzen, pechähnlichen Substanz erfüllt, die kaum mehr fliesst, wenn sie nicht von Aussen erhitzt wird. So lange die Zerstörung in der Retorte fortfährt, erhält sich die Vorlage warm und muss künstlich abgekühlt werden; gegen das Ende fängt sie an zu erkalten, und wenn die Masse in der Retorte glüht, ist sie ganz erkaltet. Enthält ein Pflanzenstoff zugleich Stickstoff, so vereinigt sich dieser mit dem Wasserstoff zu Ammoniak, wenn nicht der Pflanzenstoff eine grössere Menge von einem Alkali enthält oder damit gemengt worden ist, in welchem Falle der meiste Stickstoff sich mit Kohlenstoff zu Cyan verbindet. Das gebildete Ammoniak geht mit der Flüssigkeit über, aber das Cyan bleibt bei dem Alkali in der Retorte. Substanzen, die sehr wenig Stickstoff enthalten, und Pflanzentheile, in denen eine gewisse Menge Pflanzenleim oder Eiweiss enthalten ist, geben dabei ein mit Säure übersättigtes essigsaures Ammoniak; aber Pflanzeneiweiss, Pflanzenleim, Caffeïn und einige andere stickstoffreichere Stoffe geben eine alkalische Flüssigkeit und ganz dieselben Producte,

wie die Thierstoffe, und auch ihre brenzlichen Oele sind von denen verschieden, die erhalten werden, wenn die Flüssigkeit sauer ist.

Ich werde nun zuerst die allgemeineren Producte abhandeln, nämlich: Brandöl, Brandharz, die saure Flüssigkeit mit darin gelöstem Brandextract, die gasförmigen Producte und die zurückbleibende Kohle. Hierauf werde ich verschiedene eigenthümliche Körper, die aus jenen in isolirter Form abscheidbar sind, und alsdann die Destillationsproducte gewisser Stoffe mit und ohne Zusatz von chemischen Reagentien beschreiben.

*I. Brenzliches Oel.* Dieses ist zu Anfange der Destillation farblos und dünnflüssig, wird aber späterhin gelb und endlich braun, ja sogar schwarz, und in demselben Mase immer dickflüssiger, so dass das, was zuletzt übergeht, nach dem Erkalten der Retorte, im hintern Theile des Halses meist in starrer Form gefunden wird. Wenn das pechartige Oel Gelegenheit findet, sich mit dem zuerst übergegangenen zu mischen, so wird es von diesem aufgelöst und man erhält ein braunes Oel, welches einige Consistenz besitzt, falls die Menge des Pechs bedeutend gewesen ist. Wird dieses von der zugleich übergegangenen wässrigen Flüssigkeit abgeschieden und für sich der Destillation unterworfen, so geht, wie es ein hineingesenktes Thermometer zeigt, zuerst bei einem niederen Siedepunkt etwas farbloses Oel über; dann aber treten, während der Siedepunkt steigt, wieder durchaus dieselben Erscheinungen, wie bei der ersten Destillation, auf. Das Oel färbt sich gelb, dann braun und endlich schwarz, wobei es die Consistenz des Pechs annimmt. In der Retorte bleibt Kohle zurück, und mit dem Oele geht zugleich ein wenig braunes saures Wasser über. Danach hätte es den Anschein, als wären diese brenzlichen Oele Gemische von einer Menge verschiedener flüchtiger Verbindungen; allein dies verhält sich nicht ganz so wie es scheint. Etwas ganz ähnliches finden wir bei den natürlichen Balsamen, welche, wenn sie für sich destillirt werden, sehr wenig von dem in ihnen enthaltenen flüchtigen Oele geben, dagegen aber, unter beständigem Steigen des Siedepunkts, brenzliche Oele von zunehmender Consistenz hervorbringen. Wenn man aber das braune consistente brenzliche Oel, wie einen natürlichen

Balsam, mit Wasser destillirt, so geht nur ein flüchtiges und dünnflüssiges, aber gelbes Oel über, welches, um es farblos zu erhalten, ein Paar Mal mit Wasser umdestillirt werden muss, und in der Retorte bleibt, neben noch nicht überdestillirtem Wasser, ein schwarzes, durchaus nicht flüchtiges Pech zurück, welches in seinen äusseren Eigenschaften mehr Aehnlichkeit mit Pflanzenharzen, als mit irgend einem andern Körper besitzt. Dieses braune, schwerflüssige Oel ist also, seiner Zusammensetzung nach, den natürlichen Balsamen ähnlich, d. h. es besteht aus einem oder zwei (vielleicht auch mehreren) flüchtigen, farblosen oder schwach gelben Oelen, und einem oder mehreren, durch Einwirkung der Hitze gebildeten, braunen oder schwarzen Harzen, welche für sich nicht flüchtig sind, aber gemeinschaftlich mit dem Oele theilweise überdestillirt werden können.

Wir haben folglich in dem brenzlichen Oele die beiden Bestandtheile, Oel und Harz, besonders zu studiren. Das Oel will ich Brandöl (*Pyrelain* und *Pyrostearin*) und das Harz Brandharz *) (*Pyrretin*) nennen; so dass ich unter brenzlichem Oel die durch Destillation entstehende Verbindung verstehe, unter den eben angeführten specifischen Namen aber die einzelnen, welche für sich in diesem Zustand durch Destillation mit Wasser erhalten werden.

Das Brandöl begreift eine grosse Anzahl flüchtiger Oele von ungleichen physikalischen Eigenschaften und Bestandtheilsverhältnissen, je nach dem Stoffe, aus welchem es erhalten worden ist. Weiter unten werde ich Gelegenheit haben, mehrere Arten davon anzuführen. Hier werde ich nur die allen gemeinsamen Eigenschaften anführen. Mehrentheils sind sie dünnflüssig, farblos oder schwach gelblich. Sie besitzen gewöhnlich einen sehr unangenehmen, an starren Körpern lange haftenden Geruch, und einen eigenthümlichen, widrigen, brennenden Geschmack. Sie lassen sich leicht entzünden, und brennen mit heller nnd rusender Flamme. Sie verdunsten in atmosphärischer Luft, und, dieser beigemischt, geben sie ihr zuweilen die Eigenschaft, mit Flamme

*) Ich habe hier nicht das Wort Pech (*pix*) gebrauchen wollen, weil es schon eine bestimmte Bedeutung hat, und eine Verbindung von Colophon mit Brandharz ist.

zu brennen, wenn sie zu einer feinen Oeffnung herausströmt und mit einem brennenden Körper entzündet wird. Hinsichtlich ihres Verhaltens an der Luft theilen sie sich in zwei Arten. Ein Theil wird, unter Verschluckung von Sauerstoff dunkler, und allmälig in ein dunkles oder schwarzes Harz verwandelt. Dasselbe geschieht augenblicklich, wenn man es mit einer warmen, neutralen und etwas concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd schüttelt, wobei dieses von dem Oel zum Oxydulsalz reducirt wird. Ein anderer Theil dagegen verändert sich sehr unbedeutend an der Luft, kann daher lange unverändert aufbewahrt werden, und lässt sich mit schwefelsaurem Eisenoxyd sowohl schütteln als kochen, ohne dadurch in Harz verwandelt zu werden. Sie lösen sich bisweilen schwer in Alkohol, aber leicht in Aether, fetten und flüchtigen Oelen; werden auch von concentrirter Schwefelsäure gelöst, welche mit ihnen chemische Verbindungen bildet, von ähnlicher Natur wie die Aetherschwefelsäure. Durch Salpetersäure werden sie in harzähnliche Körper verwandelt. Von Alkalien werden gewisse aufgelöst, andere nicht. Mit Ammoniak geben sie Emulsionen, welche sich lange halten. Sie lösen Harze auf, und könnten, wenn nicht ihr widriger und lange anhaltender Geruch davon abhielte, zu Firnissen angewandt werden. Sie lösen Caoutschuck auf, und lassen es, nach Verdunstung in der Wärme, mit allen seinen Eigenschaften zurück; enthalten sie aber Brandharz oder verharzbares Brandöl, so entsteht eine weiche, klebrige Verbindung von Caoutschuck mit dem Brandharz, welches lange klebrig bleibt.

Das Brandharz macht eine grosse Klasse von Verbindungen aus, welche Harzen ähnlich sind, und, wie es scheint, mehr als andere Körper, durch den Einfluss ganz schwacher chemischer Verwandtschaften, Veränderungen in ihrer Zusammensetzung unterworfen sind. Die Brandharze theilen sich in zwei Klassen. Die eine derselben wird bei denjenigen trocknen Destillationen gebildet, bei denen eine saure, Essigsäure enthaltende Flüssigkeit entsteht; diese sind Verbindungen von Brandharz mit Essigsäure, und bestehen öfters aus einem Gemisch von mehreren, oder erweisen sich so, wenn sie mit Reagenzien behandelt werden. Die andere Klasse entsteht, wenn die Flüssigkeit wenig oder gar keine



Essigsäure enthält, oder mehr Ammoniak, als die Essigsäure, sättigen kann.

Um einen Begriff von den Eigenschaften dieser Körper zu geben, werde ich einige Versuche aufführen, die ich mit den Brandharzen des Birkenholzes und des Bernsteins angestellt habe.

1) *Saures Brandharz vom Birkenholze.* So wie es mit Holzsäure verbunden erhalten wird, ist es bei + 18° halbflüssig, schwerer als die Säure, schwarz oder schwarzbraun und stinkend. Es enthält noch Brandöl, von dem man es durch Destillation mit Wasser befreien kann. Dieses Oel ist bräunlich, schwerflüssig und schwerer als Wasser. Mit kaustichem Ammoniak gibt es eine strohgelbe Emulsion, deren emulsive Theile zu Boden sinken. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es bald in ein schwarzes Pech verwandelt. Sobald das vom Brandharz übergehende Wasser klar ist, wie gewöhnliches Pech riecht und nicht mehr vom schwefelsauren Eisenoxyd geschwärzt wird, ist das Brandharz von dem Oel befreit. Ersteres besitzt nun alle Eigenschaften des gewöhnlichen Pechs. Bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ist es fest, und bricht mit glasigem Bruche. Es ist schwarz und glänzend, geht im Wasser unter, röthet feuchtes Lackmuspapier, erweicht durch die Wärme der Hand, und lässt sich formen, ohne dabei an den Fingern zu kleben, wenn es nicht zu warm wird, und riecht wie Pech. Bei Behandlung mit Reagentien verhält es sich so, als wenn jedes von ihnen neue Verbindungen hervorriefe, weil eine auf verschiedene Weise angestellte Analyse es in Stoffe von verschiedenen Eigenschaften zerlegt. Das Wasser, welches nach dem Wegkochen des Brandöles über dem Harze zurückbleibt, ist gelb, röthet Lackmuspapier und schmeckt zusammenziehend und bitter. Wird es abgedunstet, so setzt sich anfangs nichts ab, aber was an den Rändern des Gefässes eintrocknet, ist ein Harz, welches sich wenig oder gar nicht in Wasser auflöst. Die Flüssigkeit bleibt bis gegen das Ende klar, wo sie beim Vermischen mit Wasser sich trübt und ein weiches Harz absetzt, welches sie auch bei Verdunstung in gelinder Wärme zurücklässt. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass das Harz Essigsäure chemisch gebunden enthält, dass das Wasser beim

Kochen diese Verbindung bis zu einem gewissen Grade zersetzt, dass das Harz mit mehr Säure verbunden in Wasser löslich ist, und dass beim Verdunsten dieser Ueberschuss von Säure verfliegt und das Harz in einem weniger löslichen Sättigungsgrad zurückbleibt.

Kocht man das Brandharz lange mit **Wasser**, und wiederholt dies mehrmals mit frischem Wasser, so werden die Lösugen anfangs dunkelgelb, und beim Erkalten werden sie beständig trübe; die ersten röthen Lakmuspapier stark, die spätern röthen es nicht mehr, erhalten aber diese Eigenschaft, wenn man sie durch Abdunsten concentrirt. Sie fällen Bleizuckerlösung mit gelbgrauer Farbe. Die Eigenschaften des Brandharzes werden dabei allmälig verändert. Die Eigenschaft, auf freie Säure zu reagiren, verliert es gänzlich, und nun besteht es aus einem pulverförmigen, schwarzbraunen Körper, der theils abgeschieden ist, theils eingehüllt in einen fetten und talgähnlichen, klebrigen Theil. Die Lösungen in Wasser geben nach dem Eintrocknen ein saures Harz, welches nach jeder Eintrocknung weniger wird und härter. Das in Wasser Ungelöste löst sich nun weit schwerer als zuvor in Alkohol. Die Lösung röthet Lackmuspapier nicht. Er löst sich schwer in kohlensaurem Natron und Wasser. Diese Verbindung ist löslich in Alkohol, aber nach dem Eintrocknen löst sie sich sehr unvollständig in kaltem Wasser; beim Kochen löst sie sich aber zu einer braunen, trüben Flüssigkeit, die nicht klar wird. Fällt man diese Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich das Aufgelöste in Form eines graubraunen flockigen Stoffes ab, welcher, mit Wasser gewaschen, sich in geringer Menge darin löst, und das Waschwasser gelb färbt. Nachdem dieses das Lackmuspapier nicht mehr röthet, hat dennoch der Niederschlag, obgleich ihm vor dem Auflösen in Alkali dieses Vermögen fehlte, jetzt diese Eigenschaft erhalten. Er ist nach dem Trocknen braun und pulverförmig. Er schmilzt bei erhöhter Temperatur zu einem schwarzen, pechähnlichen Stoff, und löst sich schwer in kaltem Alkohol, welcher einen harzigen Stoff auszieht und einen pulverförmigen zurücklässt, der sich mit brauner Farbe in siedendem Alkohol löst und zum Theil beim Erkalten wieder daraus niederfällt. Die alkoholische Lösung röthet das Lackmuspapier. Die Säure, welche

sich in diesem Stoff entwickelt, ist keineswegs mit ihm vereinigte Salzsäure, denn wenn man ihn mit Natron verbindet und verbrennt, erhält man keine Spur von Chlornatrium.

Das Sieden des Brandharzes mit neuem Wasser, hinlänglich wiederholt, verwandelt dasselbe endlich in eine nicht mehr harzähnliche, pulverförmige, schwarzbraune Masse, die das Lackmuspapier nicht mehr röthet. Dieser pulverförmige Rückstand kann noch Brandharz enthalten, welches vom Alkohol daraus gezogen wird. Kohlensaures Alkali löst etwas mehr als der Alkohol. Kaustisches Alkali löst das meiste von dem Rückstand mit schwarzer Farbe auf. Das darin gelöste verhält sich nach der Fällung mit Säure wie Humin, auf die Weise, welche ich weiterhin anführen werde. Das vom Alkohol nicht Gelöste ist eine Verbindung von Kalk mit demselben Stoffe.

Essigsäure löst den Rückstand nach dem Kochen mit schwarzer Farbe, und Wasser fällt ihn so, dass die Flüssigkeit farblos wird. Das Gefällte ist pulverförmig und röthet Lackmus nicht.

Die im Wasser aufgelösten Theile des Brandharzes sind eigentlich das mit Essigsäure verbundene, noch unveränderte Harz, welches durch abermalige Behandlung mit Wasser auf völlig gleiche Weise zersetzt wird.

Behandelt man das Brandharz, nach dem Abdestilliren des Oels, mit Alkohol, so wird es von demselben ganz leicht gelöst. Die Lösung ist schwarz und lässt nach dem Filtriren ein dunkelbraunes Pulver ungelöst. Dieser ungelöste Stoff wird nach dem Waschen und Trocknen graubraun. Er ist zart und fein anzufühlen, unlöslich im Wasser, Aether und Ammoniak, und löst sich nicht einmal beim Kochen im kohlensauren Alkali. Er röthet nicht das Lakmuspapier. Er schmilzt nicht, gibt aber bei trockner Destillation ein braunes, zähes Brandharz, und hinterlässt eine zusammengebackne Kohle, welche die besondere Eigenschaft besitzt, dass sie mit einer Zange gefasst, und an einem Punkt angezündet, mit Lebhaftigkeit wie Zunder verglimmt und zuletzt äusserst wenig Asche zurücklässt. Legt man diese Kohle in eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wird sie darin ohne Gasentwicklung aufgelöst und

das Silber reducirt, wobei es die Kohle ringsum bedeckt, und diese Veränderung geschieht sehr schnell. Dieser braune Stoff löst sich sehr leicht und mit schwarzer Farbe in kaustischem Kali. Die Lösung wird von Säuren gefällt, und dieser Niederschlag ist sehr voluminös und braun, auch röthet er, selbst nach vollständiger Auswaschung, das Lackmuspapier. Nach dem Trocknen bildet er schwarze, harte, glänzende Körner, gibt bei der Destillation Wasser und ein weiches Brandharz, schmilzt nicht und seine Kohle hat ebenfalls, obschon nicht ganz in gleichem Grade, die Eigenschaft, dass sie nach Anzündung an einem Punkte, fortglimmt, und dass sie das in Wasser gelöste salpetersaure Silberoxyd reducirt. Dieselbe Eigenschaft hat auch die Kohle, welche man erhält, wenn eine Verbindung des Stoffes mit dem Alkali vollständig verkohlt, und darauf das Alkali mit Wasser und ein wenig Salpetersäure fortgewaschen wird. Die Kohle überzieht sich fast augenblicklich mit Silberschüppchen. Der aus dem Kali gefällte Stoff löst sich, im trocknen Zustand, wenig oder gar nicht in siedendem Wasser. Im feuchten Zustande löst er sich aber darin etwas durch langes Kochen; die Lösung ist gelbbraun, und sowohl das eingekochte, wie das ungelöste röthet Lackmuspapier. Er löst sich in Ammoniak und in kohlensaurem Alkali auf; die Lösung *ist* schwarz und gibt, nach Verdunstung zur Trockne, eine schwarze Masse, welche zerspringt und sich vom Glase ablöst, dabei glänzende, gleichsam krystallinische Theilchen bildend. Die Ammoniakverbindung wird durch Verdunsten unlöslich im Wasser. Es ist deutlich, dass dieser Körper entweder nur aus Humin und Huminsäure oder einer damit ganz analogen Substanz besteht.

Die Lösung des Brandharzes in Alkohol reagirt stark sauer. Diese Säure kann durch Kochen mit fein zertheiltem kohlensauren Kalk nicht fortgenommen werden. Es bildet sich ein in Alkohol unlöslicher Harzkalk, ohne dass die Reaction des ungelösten aufhört. Dies scheint zu beweisen, dass Säure und Harz sich in der unlöslichen Verbindung innig begleiten, deren Basis sonst erst die Säure in dem Aufgelösten sättigen müsste. Wird die Lösung des Brandharzes mit Wasser gemischt, und der Alkohol abdestillirt, so erhält man ein pechähnliches Brandharz auf dem Boden

der Flüssigkeit, und das Wasser enthält eine Portion Harz aufgelöst, wodurch es gelb ist.

Wird dieses Harz in Aether aufgelöst, so bleibt ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, wovon ein Theil ein in kohlensaurem Alkali lösliches Brandharz ist, ein anderer Theil sich aber nur im kaustischen Alkali auflöst; dieses lässt endlich einen in beiden unlöslichen schwarzen Rückstand zurück, welcher auch nicht vom Alkohol gelöst wird. Dunstet man die ätherische Lösung mit Wasser in einem Destillationsgefässe ab, so erhält man, nach Verflüchtigung des sämmtlichen Aethers, zwei schwarze Harze, wovon das eine auf der Oberfläche des Wassers schwimmt, und das andere, äusserlich von gleicher Beschaffenheit, zu Boden sinkt. Beide sind weich, aber das schwere am meisten. Das leichtere Harz lässt sich zwischen den Fingern kneten, aber sinkt auch nicht unter, wenn es zu einer Kugel gerollt wird; das schwere ist bei der Wärme der Hand flüssig.

Wenn das in Alkohol gelöste und durch Destillation mit Wasser vom Alkohol befreite Harz mit kohlensaurem Natron behandelt wird, so löst es sich darin auf, die Flüssigkeit wird schwarz und trübe, und wenn man sie erhitzt, wird die Lösung vollständig. Beim Erkalten gelatinirt sie, wenn sie Alkali im Ueberschuss enthält. Zerrührt man die Gallerte, und bringt sie auf ein Filtrum, so geht eine schwarze Flüssigkeit durch, und das Gelatinirte bleibt auf dem Papier, wo es mit einer schwachen Lauge von kohlensaurem Natron gewaschen werden kann, die endlich farblos durchgeht. Der Rückstand ist dunkelgrau und wird nach dem Trocknen graubraun. Er ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Weingeist, doch löst der Weingeist mehr als das Wasser. In siedendem Wasser dagegen löst er sich mit schwarzbrauner Farbe, und gibt nach Verdunstung zur Trockne einen braunen Firniss, welcher von kaltem Wasser erweicht wird, ohne gelöst zu werden. Die Lösung in siedendem Wasser, mit kohlensaurem Natron gemischt, gesteht beim Erkalten zu einer grauen Gallerte, ganz der vom isländischen Moose gleich. Vermischt man die Auflösung mit Salmiak, so wird sie gefällt, und wenn man die Mischung erhitzt, so ballt sich das Ammoniakharz zu Klumpen zusammen. Sie wird auch von Erdsalzen gefällt. Wird

die Auflösung von einer Säure gefällt, so erhält man einen graubraunen Stoff, welcher, gewaschen, noch auf freie Säure reagirt, obgleich er nichts von der zur Fällung angewandten Säure enthält, welcher sich mit Hinterlassung eines Rückstandes in Alkohol löst, und nach freiwilliger Verdunstung des Alkohols eine theils harzige, theils pulverförmige Masse zurücklässt. Er löst sich zum Theil in kaustischem Ammoniak, und was dieses ungelöst lässt, löst sich nicht mehr beim Kochen im kohlensauren Natron, aber wohl im kaustischen, und verhält sich wie Humin. Wir werden weiterhin auf die wahrscheinliche Ursache dieser Veränderungen zurückkommen. Wenn der mit Säure erhaltene Niederschlag mit concentrirter Essigsäure befeuchtet wird, so wird er von ihr erweicht und in einen pechähnlichen Stoff verwandelt, der geknetet werden kann und sich nicht mit Wasser mischt, aus welchem aber bei gewöhnlicher Temperatur der Luft die Säure verdunstet und ihn pulverförmig zurücklässt.

Derjenige Theil der Harzlösung in kohlensaurem Natron, welcher nicht von einem Ueberschuss von Alkali gefällt wird, theilt sich, zur Trockne verdunstet, durch siedenden Alkohol in einen darin löslichen und in einen unlöslichen Theil.

Der aufgelöste Theil gibt nach dem Verdunsten zur Trockne eine schwarze, nicht im mindesten salzartige Masse, welche den grössten Theil des Brandharzes enthält. Er wird mit Leichtigkeit wiederum in Wasser gelöst, und Säuren fällen daraus einen schwarzen, nicht zusammenbackenden Stoff, welcher gewaschen, auf freie Säure reagirt, obgleich er nichts von der fällenden Säure enthält, weil, wenn er mit Salz- oder Schwefelsäure gefällt, darauf in kohlensaurem Natron aufgelöst, eingetrocknet und entweder für sich oder mit ein wenig Salpeter verbrannt wird, sich in dem Rückstand keine Spur von Schwefelsäure oder Salzsäure findet. Er ist nach dem Trocknen pulverförmig, nimmt zwischen den Fingern etwas Zusammenhang an, und bildet mit Essigsäure befeuchtet, wiederum einen pechähnlichen Stoff, von dem aber die Säure, mit Zurücklassung eines pulverförmigen Stoffs, verdunstet. Dieser ist löslich in Alkohol. Bei Wiederauflösung in Alkali wird dieselbe Verbindung wie zuvor wieder hergestellt; wird er aber sehr lange gewaschen oder



zu mehreren Malen mit Wasser gekocht, so verliert er endlich seine Reaction auf Lackmuspapier, und man erhält eine gelbe Auflösung, welche, nach Verdunstung, eine braungelbe, extractähnliche, in Wasser schwerlösliche Masse zurücklässt, die auf freie Säure reagirt. Das in siedendem Wasser unlösliche ist nun shwerlöslich in Alkohol, schmilzt unvollständig und lässt eine Kohle zurück, welche angezündet wie Zunder verglimmt, und sich nach der Wiederauflösung in Alkali ganz wie Humin verhält. Die genau gesättigte Verbindung dieses Brandharzes mit Natron wird reichlich von Salzen der Erden gefällt, welche das Brandharz aufnehmen und sich damit niederschlagen, während sie die Säure an das Alkali des Brandharzes abtreten.

Die saure Flüssigkeit, aus welcher sich dieser Stoff gefällt hat, ist nicht farblos, sondern gelbbraun, und wenn diese mit dem säuerlichen Waschwasser bei gelinder Wärme fast zur Trockne verdunstet wird, so setzt sich ein sehr weiches Brandharz ab, welches bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nicht erhärtet. Durch Fällung aus der Verbindung mit Alkali, durch Waschen und Kochen, wird also das Brandharz auf eine ähnliche Weise zerlegt, wie zuvor die Verbindung mit Alkali, aber weit vollständiger.

Der Theil der Verbindung des Brandharzes mit Natron, welcher nicht vom Alkohol gelöst wird, hat verschiedene Eigenschaften, welche einen dem Brandharz beigemengten Körper anzudeuten scheinen, der vielleicht nicht durch die Einwirkung des Alkali's auf das Harz hervorgebracht ist. Er macht einen geringen Theil desselben aus. Die Lösung ist braungelb und gibt einen dunkelbraunen Niederschlag mit Säuren. Die filtrirte, saure Flüssigkeit ist sehr braun, und gibt beim Verdunsten einen braunen, pulverförmigen Niederderschlag von gleicher Natur mit dem auf dem Filtrum gebliebenen. Dieser löst sich bedeutend beim Auswaschen, und das Gelöste trübt die zuvor durchgegangene Flüssigkeit. Kocht man den Niederschlag nach dem Waschen, so löst sich sehr viel von ihm auf, und er gibt eine braungelbe Auflösung, welche stark auf freie Säure reagirt und diese Eigenschaft auch nach dem Eintrocknen behält. Die trockne Masse ist braun, lässt sich leicht zu Pulver zerreiben, schmeckt bitter, löst sich schwer in kaltem Wasser, aber leicht in

concentrirter Essigsäure, mit der sie keinen pechähnlichen Stoff gibt, und aus welcher sie zum Theil durch Wasser gefällt wird. Er wird vom kaustischen Ammoniak gelöst, und nach dem Eintrocknen zieht Wasser daraus eine gelbe Verbindung, welche auf freie Säure reagirt. Der Theil von dem auf dem Filtrum gebliebenen, welcher nicht beim Kochen gelöst wird, ist harzähnlich und zusammengebacken, und reagirt nur schwach auf Säure.

Wenn das durch Lösung in Alkohol gereinigte Brandharz mit kaustischem Ammoniak behandelt wird, so löst es sich nur partiell, und das Ammoniak lässt einen braunen, pulverförmigen Stoff ungelöst zurück. Wenn die ammoniakalische Lösung, welche den kleinsten Theil der Masse des Brandharzes enthält, bei + 60° zur Trockne verdunstet wird, so bleibt eine braune, durchscheinende Masse zurück, aus welcher Wasser, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, eine neutrale, braungelbe Verbindung auszieht, die den Körper zu enthalten scheint, welcher im Natronsalz vom Alkohol ungelöst bleibt.

Das im Ammoniak Ungelöste wird meist vom kohlensauren Natron aufgenommen, aber mit Zurücklassung eines dem Humin ähnlichen Rückstandes. Die Lösung gelatinirt beim Erkalten. Wenn ferner das im Ammoniak Ungelöste eingetrocknet und mit Alkohol behandelt wird, so bleibt dieses Humin ungelöst, und nach Vermischung mit Wasser und Abdestillation des Alkohols bleibt in der Flüssigkeit suspendirt eine braune Masse, welche beim Kochen nicht zusammenschmilzt, und nicht vom kohlensauren Natron gelöst wird, sich aber im kaustischen Kali löst, und folglich wieder auf den huminähnlichen Stoff zurückgeführt ist.

Aus diesem Verhalten folgt, dass das saure Brandharz auf verschiedene Weise von den Reagentien angegriffen wird, dass aber deren Einfluss zuletzt darauf hinausläuft, aus dem Harze eine grössere oder geringere Menge eines dem Humin ähnlichen Stoffs abzuscheiden, welcher sich nicht im kohlensauren, wohl aber im kaustischen Kali und Natron löst, und, aus dieser Auflösung durch Säure gefällt, die Eigenschaft hat, dass er Lackmuspapier röthet, und von kohlensaurem Alkali und Ammoniak gelöst wird, auch, dass er nach der trocknen Destillation, sowohl mit als ohne Alkali, eine

eine Kohle zurücklässt, welche, angezündet, wie Zunder verglimmt, und in einer, selbst schwachen, Auflösung von Silber, ohne sichtbare Gasentwicklung und ohne Mitwirkung des Lichts, das Silber zu reduciren vermag *). Die einzige Verschiedenheit von dem Humin, welche ich bei diesem Stoffe gefunden habe, besteht darin, dass seine Verbindung mit Ammoniak durch Verdunsten so viel von dem Alkali verliert, dass sie sich nicht mehr in Wasser löst, was nicht mit dem huminsauren Ammoniak geschieht. Durch Wasser, womit dieses Harz gekocht wird, entstehen in Wasser lösliche, weichere, saurere Harze und dieser Stoff. Alkohol lässt denselben Stoff zurück und nimmt ein pechähnliches Brandharz auf. Löst man das letztere in Aether, so bleibt eine neue Quantität desselben Stoffes zurück, verbunden mit einer Portion Brandharz, welche durch kohlensaures Alkali von demselben abgeschieden wird, und der Aether löst zwei Brandharze auf, von welchen das eine leichter ist als Wasser, und das andere darin untersinkt.

Kohlensaures Natron zerlegt das in Alkohol lösliche Brandharz in drei andere. Eins von ihnen gelatinirt, in Verbindung mit Alkali, beim Erkalten der siedendheissen alkalischen Lösung; das zweite ist in Verbindung mit dem Natron in Alkohol löslich, und das dritte, in derselben Verbindung, in Alkohol unlöslich. Alle drei, nachdem sie mit Säuren gefällt und mit Wasser gewaschen sind, röthen Lackmuspapier, und diese Eigenschaft rührt nicht von einer Verbindung mit der fällenden Säure her. Durch Kochen mit Wasser erleiden sie eine ähnliche Veränderung wie das mit Alkali nicht behandelte Brandharz. Ammoniak löst das Brandharz unvollkommen auf, und bringt eine der Einwirkung des Wassers analoge Zersetzung hervor, aber schnell und kräftiger, während es sich mit gewissen Bestandtheilen des Brandharzes vereinigt, welche es beim Verdunsten grösstentheils wieder verlässt.

Ob diese Zersetzungen darauf beruhen, dass das saure

*) Die Kohle mehrerer Pflanzenstoffe besitzt diese Eigenschaft, wenn sie lange in der Silberlösung liegen bleibt, oder wenn sie vom Lichte getroffen wird. Diese Kohle dagegen versilbert sich fast augenblicklich, selbst bei Kerzenlicht.

Brandharz eine Verbindung ist von Essigsäure mit einem Körper, der kein Harz ist (Humin?), und dass die Reagentien unter gewissen Umständen mehr von der ersten als von dem letzten aufnehmen, will ich unausgemacht lassen. So viel ist jedoch gewiss, dass künstliche Verbindungen von Essigsäure mit den Producten der Zersetzung des Brandharzes dem Brandharze gleichen, dass sie aber durch Verdunstung der Essigsäure in gewöhnlicher Temperatur wieder zersetzt werden, eben so wie z. B. sich aus Fett und Buttersäure künstliche Butter zusammensetzen lässt, welche aber durch Verdunstung der Säure wieder in Fett zurückgeht.

*2) Nicht saure Brandharze.* *a)* Brandharz durch die Zersetzung des vorhergehenden. Wenn das saure Brandharz, welches ich so eben beschrieben habe, für sich noch einmal destillirt wird, so geht zuerst unter starkem Aufschwellen, welches eine vorsichtige Erhitzung nöthig macht, damit die Masse nicht übersteige, ein saures Wasser über. Nachdem dies aufgehört hat, ist die Masse geschmolzen, und bald fängt sie an zu kochen, wobei sich wenig oder gar keine Wasserdämpfe bilden, sondern ein strohgelbes Brandöl überdestillirt, welches allmälig braun und dickflüssig wird, bis zuletzt in der Retorte eine poröse glänzende Kohle zurückbleibt. Wenn die überdestillirte braune Flüssigkeit mit Wasser umdestillirt wird, so erhält man das Brandöl abgeschieden. Dieses ist gelb, wird an der Luft allmälig dunkler und riecht dem Wachsöl nicht unähnlich. Mit Ammoniak gibt es eine blutrothe Emulsion, deren emulsive Theile obenauf schwimmen, wenn das Oel frei ist von Harz, die aber untersinken, wenn es Harz enthält. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird es augenblicklich in einen schwarzen, pechähnlichen Stoff verwandelt. Es ist folglich nicht dasselbe Oel, welches man unmittelbar aus dem Holze erhält.

Das Brandharz ist weich und zähe. Ein Theil davon löst sich in kaustischem Alkali, und wird aus dieser Auflösung durch Säuren gefällt, in Form von Flocken, welche bald zusammenbacken, bei der Wärme der Hand erweichen, nicht als Säure reagiren, und von Alkohol in zwei Stoffe zerlegt werden, wovon der eine gelöst wird und der andere ungelöst zurückbleibt. Dieser letztere löst sich in Aether mit schwarzer Farbe auf. Auch die noch mit einander ge-

mischten Harze lösen sich in Aether, in Terpenthinöl und unvollständig in Olivenöl.

Der in Alkohol unlösliche Theil ist schwarz, zähe, klebt an den Fingern, ist schwerer als Wasser, löst sich sehr unbedeutend in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, aber die Lösung wird beim Erkalten trübe. Dagegen löst er sich vollständig und leicht in Aether, in Terpenthinöl, in Brandölen und in Olivenöl. Er löst sich nicht oder höchst unbedeutend in concentrirter Essigsäure.

*b)* Brandharz vom Bernsteinbitumen. Nachdem das Brandöl so weit abdestillirt worden ist, dass das Harz keinen Geruch mehr besitzt, bleibt ein gelbbraunes, durchsichtiges, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft halbflüssiges, geschmack- und geruchloses, klebriges Harz zurück, welches im Wasser untersinkt. Dieses löst sich träge in kaltem Alkohol, etwas mehr in siedendem, aber auch darin nur unbedeutend. Das, was nach Verdunstung des Alkohols übrig bleibt, ist dem Ungelösten völlig ähnlich, nur etwas heller gefärbt. Kaustisches Kali löst wenig davon auf. Die Flüssigkeit wird nicht gefärbt, aber Säuren scheiden daraus eine geringe Menge eines weissen zusammengebackenen Niederschlags ab. Der Rückstand hat unveränderte Eigenschften. Er löst sich vollständig in Aether, in Terpenthinöl, in Brandölen und in fetten Oelen, aber er ist fast unlöslich in concentrirter Essigsäure.

*II. Die wässrige Flüssigkeit.* Diese kommt zu Anfange der Operation in einem grösseren Verhältnisse als späterhin, und hört beim letzten Drittel gänzlich auf. Sie würde weit früher aufhören zu erscheinen, wenn bei einer solchen Destillation alle Theile gleich rasch erhitzt werden könnten. Das Wasser, welches zuerst kommt, ist ungefärbt und grösstentheils nur eine Folge der stärkeren Austrocknung, dann fängt es an sich zu färben, im Verhältnisse zu der Farbe des gleichzeitig gebildeten brenzlichen Oels, und endlich wird es braun. Wenn man zufällige Einmengungen von flüchtigen, nicht zerlegten, sondern bloss überdestillirten Stoffen abrechnet, so sind in der Flüssigkeit enthalten: Wasser, Essigsäure, oft in bedeutender Menge, selten essigsaures Ammoniak, und dieses nur, wenn stickstoffhaltige Stoffe eingemengt gewesen, seltener andere brenz-

liche Säuren; ferner Brandöl und Brandharz von der Modification, welche ich saures genannt habe; ferner ein eigenthümlicher stickstoffhaltiger, extractähnlicher Stoff, von welchem diese Flüssigkeit eine gelbe oder braune Farbe und einen äusserst stinkenden Geruch hat; endlich, wenn die Flüssigkeit aus Holz destillirt worden ist, eine eigenthümliche flüchtige Flüssigkeit, welche Holzgeist (*Spiritus pyrolignicus*) genannt wird. Destillirt man die saure braune Flüssigkeit, so geht dieser Holzgeist zuerst über, dann kommen Essigsäure und Wasser mit farblosem brenzlichen Oele, und in der Retorte oder Destillirblase bleibt endlich ein schwarzbrauner, extractähnlicher Stoff.

Ich werde bei den speciellen Producten der Holzdestillation sowohl von den Operationen, wodurch diese saure Flüssigkeit zu ökonomischem Behuf anwendbar wird, als auch vom Holzspiritus reden. Hier werde ich einige Worte über ihre chemische Zusammensetzung sagen. — Die undestillirte saure Flüssigkeit enthält, nachdem der Holzgeist zu Anfange der Destillation besonders aufgefangen worden ist, Essigsäure, eine geringe Menge saures Brandharz, sehr viel Brandöl und gewöhnlich zugleich eine geringe Portion Ammoniak. Sie hat einen starken und unangenehmen Geruch nach Brandöl und destillirtem Essig, und schmeckt zugleich höchst widrig, sauer und räucherig. Mischt man sie mit Lösungen von oxydirenden Stoffen, z. B. von schwefelsaurem Eisenoxyd, unterchlorigsaurem Kalk u. s. w., so wird sie geschwärzt. Durch das Eisensalz erhält sie zuerst eine Purpurfarbe, dann wird sie schwarz, und lässt man sie nun eine Weile stehen, so setzt sich ein schwarzer, pechähnlicher Stoff ab, worauf die Flüssigkeit dunkelgrün wird und klar, aber nur gegen helles Tageslicht gehalten durchsichtig. Mit Platinchlorid gibt sie nicht die Reductionserscheinungen, welche die Lampensäure auszeichnen. Sättigt man sie genau mit Alkali, so wird sie dunkelbraun, und verdunstet man diese Lösung, so scheidet sich daraus allmälig ein schwarzes Pech ab. Diese Erscheinungen rühren davon her, dass die Flüssigkeit eine wirklich chemische Verbindung von Essigsäure mit Brandöl ist, und dass das aufgelöste Oel sich durch Oxydation in ein schwarzes, pechähnliches Harz verwandelt, welches

nicht in demselben Grade, wie das Oel, in der Flüssigkeit löslich ist, und desshalb niederfällt. Sättigt man die Säure mit einer Basis, so geht das Brandöl mit in die Verbindung ein, von der es jedoch mit einer weit schwächeren Kraft zurückgehalten wird, so dass ein Theil davon beim Verdampfen durch den Zutritt der Luft verharzt und darauf abgeschieden wird, während ein anderer Theil mit dem essigsauren Salze in Verbindung bleibt.

Die nicht destillirte saure Flüssigkeit ist eine Auflösung in Wasser nicht nur von den Verbindungen der Essigsäure mit Brandöl und mit Brandharzen, sondern auch von einer ganz bedeutenden Menge eines extractähnlichen Stoffes. Wenn diese Flüssigkeit verdunstet wird, so lässt sie nach Verflüchtigung der Säure und des flüchtigen Oels eine concentrirte braune Auflösung zurück, aus welcher beim Erkalten sich ein schwarzer, weicher, saurer, pechähnlicher Stoff absetzt, der vom Wasser zerlegt wird, in ein saures Brandharz, das unlöslich bleibt, und in eine Lösung desselben in Essigsäure, welche den Geruch, den Geschmack, die Farbe und die Zusammensetzung der nicht destillirten Säure besitzt, aber nicht den extractähnlichen Stoff derselben enthält.

Wenn die Flüssigkeit, aus welcher dieser pechähnliche Stoff sich abgesetzt hat, weiter verdunstet wird, so bildet sie ein braunes Extract, welches sich in warmem Wasser in geringer Menge löst, und welches durch Verdünnung mit vielem Wasser zersetzt wird, indem dasselbe eine bedeutende Menge saures Brandharz niederschlägt.

Wenn der extractähnliche Rückstand der verdunsteten sauren Flüssigkeit in einem Destillationsgefässe erhitzt wird, so geht viele nach Brandöl riechende Essigsäure über, und es bleibt ein Gemisch von unlöslichem Brandharz und löslichem Extract zurück. Wenn man denselben extractähnlichen Rückstand mit Aether behandelt, so zieht derselbe ein saures Brandharz aus, wodurch er sich goldgelb färbt. Nach Verdunstung des Aethers bei gelinder Wärme, bleibt ein klares, gelbes durchsichtiges Brandharz von einem scharfen und bitteren Geschmack zurück. Es enthält so viel Essigsäure, dass ein bedeutender Theil davon in Wasser mit gelber Farbe gelöst wird. Diese Auflösung färbt Bleizucker

hellgelb, ohne dass die Lösung ihre Farbe ganz verliert. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird sie augenblicklich dunkler; ein Umstand, welcher auf Beimengung von ein wenig Extract deutet.

Wenn der mit Aether behandelte, extractähnliche Rückstand in Wasser gelöst (oder wenn man dazu selbst die ursprüngliche saure Flüssigkeit anwendet) und mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd gemischt wird, so erhält man einen flockigen, braungelben Niederschlag. Dieser Niederschlag besteht aus Bleioxyd, verbunden mit saurem Brandharz. Gewaschen und alsdann durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt, löst sich im Wasser eine gelbe Verbindung von vieler Essigsäure und wenig Brandharz, welche sich beim Abdampfen in öligen Tropfen abscheidet, bei + 100° eingetrocknet, ein durch das Entweichen der Säure in Wasser meist unlösliches Harz zurücklässt, und nach völliger Eintrocknung hart ist bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Mit Wasser übergossen, bildet sich eine gelbe Lösung von Harz in Essigsäure, und ein bei gewöhnlicher Temperatur der Luft weiches und klebriges Brandharz, dessen Weichheit folglich auf einer Verbindung mit Wasser beruht. Das Schwefelblei gibt an Alkohol eine Portion Brandharz ab, entsprechend der Menge, welche nach der Auflösung des Brandharzes in Alkali von Säuren ausgefällt wird, wogegen das, was mit der Säure durch's Flitrum geht, dem im Wasser Aufgelösten entspricht, welches bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur reiner erhalten wird. Dieses Harz löst sich in kohlensaurem Alkali, aber die Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten.

Die saure Flüssigkeit, welche mit Bleizucker gefällt worden ist, kann auf diese Weise nicht ganz ausgefällt werden, weil die freiwerdende Säure zuletzt die gänzliche Fällung hindert. Wenn man die Flüssigkeit nach der Filtration abdunstet, so bildet sich, durch Verflüchtigung der Säure, ein Niederschlag, welcher an der Luft dunkel wird, und zuletzt bleibt, wenn man die Flüssigkeit im Wasserbade eintrocknet und dann wieder in Wasser löst, eine neue Portion von der Verbindung der Brandharze mit Bleioxyd ungelöst, welche daneben eine geringe Menge von dem in der Flüssigkeit aufgelösten Stoff enthält, in chemischer

Verbindung mit Bleioxyd, dessen Säure beim Verdunsten ausgetrieben worden ist. Wenn man darauf das im Wasser befindliche und in Ueberschuss hinzugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas zerlegt und die Flüssigkeit filtrirt, abdunstet und so lange in einer Temperatur von + 100° erhält, als sie noch nach Essigsäure riecht, so bleibt ein klares, gelbbraunes Extract zurück, welches in der Wärme etwas weich ist, in der Kälte aber bröcklich und hart, welches ein wenig bitter schmeckt, dem Fleischextract nicht unähnlich riecht, und sich in Wasser mit Hinterlassung eines braunen, dem Extractabsatz ähnlichen Stoffes auflöst. Alkohol löst denselben, aber mit Zurücklassung eines braunen, flockigen Extractivstoffs, welchen ich weiterhin beschreiben werde, mit brauner Farbe auf. Er reagirt auf freie Säure, wird vom Gerbstoff getrübt, und coagulirt, nachdem er zuvor genau mit Ammoniak gesättigt ist, durch Galläpfelinfusion zu einem Magma. Er wird auch von Bleiessig gefällt, welcher die Flüssigkeit nur schwach gelblich gefärbt zurücklässt.

Wenn die Flüssigkeit vor der Fällung mit Bleizucker genau mit Ammoniak gesättigt wird, so fällt der Bleizucker das Brandharz gemeinschaftlich mit dem Theil des Extractes, welcher in Alkohol unlöslich ist, und man erhält nach Behandlung der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und nach Verdunstung, ein in Wasser und Alkohol vollkommen lösliches Extract, das ganz wie Fleischextract schmeckt, ohne alle Bitterkeit, die beim vorhergehenden von unabgeschiedenem Brandharz herrührt. Es ist auch dasselbe Extract, welches man erhält, wenn die alkoholische Lösung des vorhergehenden abgedunstet wird, aber dieses schmeckt von anhängendem Brandharze noch ein wenig bitter.

Diese extractähnlichen Stoffe, welche ich Brandextracte des Holzessigs nennen will, zeigen folgendes Verhalten:

*a)* Das in Alkohol lösliche Brandextract ist nach dem Verdunsten dick, weich, braun und durchsichtig, und wird, wenn man es in der Wärme stehen lässt, endlich hart, so dass man es zu Pulver zerreiben kann, wobei es völlig der *Aloë hepatica* gleicht. Es reagirt sauer, schmeckt ein wenig bitter und hat keinen Geruch. Bei Wiederauflösung in Wasser hinterlässt es einen Absatz, und zwar wiederholt

nach jedesmaliger Eintrocknung, wie es bei gewöhnlichem Extract der Fall ist. Bei der Destillation gibt es Brandöl, Brandharz und eine saure Flüssigkeit, die schwache Spuren von Ammoniak enthält; wenn man es aber vor der Abdunstung mit Kalkhydrat vermischt, damit scharf eintrocknet und nun destillirt, so gibt es eine ammoniakalische, schwachgefärbte Flüssigkeit und ein brenzliches Oel, wie das von einem thierischen Stoff. Dieser Stoff enthält folglich Stickstoff in seiner Zusammensetzung, aber, wenn er für sich destillirt wird, geht eine andere Verbindung über, als wenn Kalkerde zugegen ist. Von Salpetersäure wird er zersetzt, ohne dass sich Bitterstoff bildet. Die Auflösung desselben in Wasser ist gelbbraun. Sie wird von Bleiessig und Zinnchlorür gefällt, von schwefelsaurem Eisenoxyd aber, ohne dass sich etwas fällt, nur schwarzgrün gefärbt, von Galläpfelinfusion schwach getrübt, von Cyaneisenkalium aber nicht gefällt. Sättigt man die freie Essigsäure mit Ammoniak, und verdunstet das überschüssige Ammoniak durch Eintrocknen, so wird die Auflösung durch Quecksilberchlorid und durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt, aber der Niederschlag bildet sich erst nach einigen Augenblicken und setzt sich langsam mit brauner Farbe ab. Durch Galläpfelinfusion wird sie mit weissgrauer Farbe gefällt, so dass, wenn die Flüssigkeit nicht sehr verdünnt war, die Masse coagulirt. Der Niederschlag ist am reichlichsten, wenn auch in der Galläpfelinfusion die freie Säure zuvor gesättigt worden ist; von einem unbedeutenden Ueberschuss an freier Säure wird er gelöst. Es verdiente untersucht zu werden, in welchem Verhältniss die hier erwähnten Extractivstoffe zu den sauren, stickstoffhaltigen Producten von der Fäulniss der Pflanzenstoffe stehen, deren ich oben unter den Namen Quellsäure und Brunnensäure erwähnte, so wie auch zu dem von Brandes in dem Wasser zu Tatenhausen entdeckten Stoff, die alle erst nach der von mir ausgeführten Untersuchung entdeckt worden sind. Es ist nämlich wahrscheinlich, dass, da Humin und Huminsäure sowohl bei der Fäulniss als bei der trocknen Destillation gebildet werden, dies auch von diesen stickstoffhaltigen Körpern gelten könne.

*b)* Das im Alkohol unlösliche Brandextract findet sich gegen das vorhergehende nur in sehr geringer Menge.

Mit Alkohol ausgewaschen, bildet es ein braunes Pulver. Es hat wenig oder gar keinen Geschmack. Seine Lösung trocknet zu einer gelben durchsichtigen, etwas gesprungenen Masse ein, welche einen Absatz gibt, wenn sie wieder in Wasser gelöst wird. Es gibt bei der Destillation ohne Kalkhydrat eine saure Flüssigkeit, und, nach vorhergegangener Eintrocknung mit Kalkhydrat, eine ammoniakalische Flüssigkeit. Die Auflösungen desselben geben im Uebrigen dieselben Reactionen mit den angeführten Reagentien, werden aber weniger dunkel gefärbt durch schwefelsaures Eisenoxyd. Es ist folglich nichts anders als eine Modification von dem in Alkohol löslichen.

Das Brandextract macht den grösten Theil des Rückstandes von der Verdampfung der sauren brenzlichen Flüssigkeit aus, und ist wahrscheinlich gemischt mit mehreren Stoffen, welche wir noch nicht abzuscheiden vermögen.

Wenn man die brenzliche saure Flüssigkeit, ohne sie zu destilliren, mit Alkali sättigt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche nichts absetzt, und welche nach Verdunstung einen schwarzen, in Wasser vollkommen löslichen Rückstand hinterlässt. Durch Kochen mit Kalkhydrat kann man daraus Brandharz abscheiden, vielleicht mit dem huminähnlichen Stoff gemengt, welcher eine so grosse Verwandtschaft zur Kalkerde hat, dass, wenn die Kaliverbindung desselben mit Kalkerdehydrat gekocht wird, eine fast farblose kaustische Lauge zurückbleibt, und das Brandharz nebst dem Humin in einer basischen Verbindung mit dem Kalk gefällt wird. Wenn aber Brandextract zugegen ist, bleibt dieses in der Verbindung zurück, und lässt sich aus derselben durch Kohlenpulver nicht abscheiden. Bleiessig schlägt es indess nieder, so dass die Flüssigkeit nur blassgelb ist.

Wenn die schwarze Natronverbindung mit Chlorcalcium gemischt wird, so fällt Brandharz-Kalk mit brauner Farbe nieder, und die Flüssigkeit ist nur von dem Extract gefärbt; wenn man aber die brenzliche Säure mit Kalk sättigt, und hiemit versucht die Natronverbindung zu fällen, so erhält man nur einen geringen Niederschlag. Löst man Kochsalz in der Flüssigkeit auf, so wird Brandharz-Kalk gefällt.

Wenn die brenzliche Säure mit Kalkhydrat gesättigt und in hinlänglichem Ueberschuss mit demselben gekocht

wird, so fällt Brandharz-Kalk nieder, und die Flüssigkeit enthält essigsauren Kalk, Brandextract und eine unbedeutende Menge Brandharz. Die Lösung hinterlässt, nach der Verdunstung zur Trockne, eine gelbbraune, harte, nicht krystallisirende Masse. Oxydirende Stoffe tragen nichts zur leichteren Abscheidung des Brandextractes bei.

*III. Gase.* Zu Anfang der trocknen Destillation entwickelt sich Kohlensäuregas mit sehr wenig Kohlenwasserstoffgas. Die Menge des ersteren nimmt dann ziemlich schnell ab, indem es durch Kohlenoxydgas ersetzt wird, aber hört doch nie gänzlich auf, obgleich es in beständigem Abnehmen ist; dann kommt Kohlenwasserstoff, welcher anfangs ölbildendes Gas ist, darauf aber bald mit Kohlenwasserstoff im Minimum ($CH^4$) gemengt ist, und zuletzt ganz aufhört, indem nur das letztere, mit reinem Wasserstoffgas gemengt, sich zu entwickeln fortfährt. Die Ursache dieser Veränderungen in der Mischung der Gase liegt darin, dass bei einer gewissen Temperatur das Kohlensäuregas von der Kohle im Rückstande in Kohlenoxydgas verwandelt wird, dass das ölbildende Gas eine gewisse höhere Temperatur nicht verträgt, ohne in sich absetzende Kohle und in Kohlenwasserstoffgas im Minimum von Kohlengehalt zersetzt zu werden, und dass zuletzt, bei noch höherer Temperatur, auch dieses in Kohle und reines Wasserstoffgas zerlegt wird. Daher beruht die Beschaffenheit der Gase sehr auf der bei der Destillation angewendeten Temperatur. Bei einer sehr behutsam geleiteten Hitze entsteht viel ölbildendes Gas, bei einer stärkeren fast keines, und ist die Einwirkung der Temperatur auf den Pflanzenstoff während der Destillation ungleich, je nachdem die Theile den Wänden des Gefässes näher gelegen sind, so kann sich aus der Mitte der Masse ölbildendes Gas, aus der zunächst darum liegenden Partie Kohlenwasserstoff im Minimum, und aus der äussersten nur reines Wasserstoffgas entwickeln, die dann mit einander gemengt aus der Retorte getrieben werden. Auch die Zusammensetzung des der Destillation unterworfenen Pflanzenstoffs hat auf die Mischung der Gase bedeutenden Einfluss. Von sehr kohlenstoffhaltigen Materien, wie z. B. den Harzen und Oelen, erhält man viel, bis zu $^3/_4$ vom Volum der Gase ölbildendes Gas, von Holz dagegen nur sehr wenig, und von

gewissen pflanzensauren Salzen, z. B. den essigsauren, bernsteinsauren, citronensauren, gar keines.

Ausser diesen beständig gasförmigen Bestandtheilen enthält das Gasgemenge noch andere, die condensirbar sind, nämlich besonders das flüchtigste Brandöl, welches darin abgedunstet ist; und ausserdem ist das Gas gleich anfangs bei der Operation unklar von mechanisch mitgeführten, condensirten, aber nicht abgesetzten Theilen von brenzlichem Oel und Flüssigkeit, die sich nach einiger Ruhe absetzen. Das im Gase abgedunstete Brandöl ertheilt ersterem die Eigenschaft, auch dann mit leuchtender Flamme zu verbrennen, wenn es gar kein ölbildendes Gas enthält.

Die in neuerer Zeit in Bezug auf die Gasbeleuchtung angestellten Versuche haben uns flüchtige, ölartige, den Gasen mitfolgende Producte der trocknen Destillation kennen gelehrt, auf die ich bei der zerstörenden Destillation der fetten Oele zurückkommen werde, da sie bis jetzt nur als Producte von diesen bekannt sind, obgleich sie wahrscheinlich in geringerer Menge auch bei der Destillation anderer Stoffe hervorgebracht werden.

Ueber die Anwendung, welche man von dem durch trockne Destillation erzeugten Gase zur Beleuchtung gemacht hat, werde ich bei der Destillation von Steinkohlen und fetten Oelen noch das Nähere anführen.

*IV. Kohle.* In dem Destillationsgefässe bleibt alle der Kohlenstoff zurück, welcher sich nicht in Verbindung mit Sauerstoff oder Wasserstoff, oder mit beiden verflüchtigen konnte. Er wird in zwei verschiedenen Zuständen erhalten, je nachdem die zersetzte Substanz vorher schmolz oder nicht. *a)* Wenn die Masse zuvor schmolz, so ist die Kohle gewöhnlich aufgeschwollen, voller Poren, glänzend, spröde und leicht zu pulvern, aber nur schwer zu Asche zu verbrennen. Sie enthält in diesem Zustand eine kleine Menge Wasserstoff, der sich aber durch eine äusserst kräftige Hitze austreiben lässt. Die schwarze Farbe geht dann in eine dunkelgraue, metallglänzende über, ganz ähnlich dem Graphit, womit diese so stark erhitzte Kohle auch wahrscheinlich identisch ist. In diesem Zustande mangeln der Kohle die wohlbekannten chemischen Wirkungen auf riechende und färbende Stoffe in Flüssigkeiten. *b)* Schmilzt dagegen die

destillirte Substanz nicht, so behält die Kohle ihre Form bei, ist voller Poren, die theils die leeren Räume der entwichenen Materien sind, theils schon vorher in dem Pflanzenstoff waren, und welchen diese Kohle ihr ausgezeichnetes Vermögen, Gase einzusaugen und zu condensiren, verdankt, wie ich schon im I. Th. pag. 281 angegeben habe. Die Eigenschaften solcher Kohle fallen indessen verschieden aus, je nach dem sie in dem Destillationsgefäss einer stärkern oder schwächern Hitze ausgesetzt war. Bei Beschreibung der Verkohlung werde ich Gelegenheit haben, die Eigenschaften dieser Kohle noch besonders auzugeben. *c)* Wenn der Pflanzenstoff zwar nicht schmilzt, aber schmelzbare Stoffe eingemengt enthält, so wird die Kohle mit Beibehaltung der Form des Pflanzenstoffs, metallgläuzend und in ihrem Verhalten gerade wie die Kohle von schmelzenden Substanzen. Solche Kohle erhält man von harzhaltigem Holz (Theerkohle), von Roggen, Waizen, Gerste, Bohnen u. dergl., wenn sie der Destillation unterworfen werden.

## Destillationsproducte vom Holz.

*1. Holzsäure.* Bei der Destillation des Holzes erhält man eine dunkelbraune, stinkende Flüssigkeit, von schon erwähnter Mischung. Diese bei der Holzverkohlung sich bildende Flüssigkeit, die auch von gewöhnlichen Kohlenmeilern gesammelt werden kann, wird mit sehr geringer Mühe fast ohne weitere Unkosten erhalten, da diese von den Verkohlungsproducten im Uebrigen bezahlt werden. Man hat daher Mittel aufzufinden gesucht, um die darin enthaltene Säure rein darzustellen, sowohl für die Bereitung technisch anwendbarer Salze, als auch zum Ersatz für Wein- und Bieressig. Zu ersterem Endzweck erhält man die Säure leicht anwendbar, in Beziehung auf letztere glückt es wohl auch, sie hinlänglich rein zu bekommen, aber hierzu sind Operationen nöthig, welche den Preis des Products so sehr erhöhen, dass man bis jetzt diese Säure selten mit Vortheil zu Essig für die Haushaltung reinigen konnte.

Nach der Angabe von Stoltze enthält die braune Holzsäure $^{1}/_{16}$ ihres Gewichtes Brandharz, worin das von ihm noch nicht gekannte Brandextract mitbegriffen ist. Bei einer sehr gelinden Hitze und langsamen Destillation kann

man 7/8 von der überdestillirten Säure farblos erhalten; darauf erhält man bei der Destillation bis zur Trockne 1/16 braune aber sehr starke Säure, die besonders aufzufangen ist, da sie viel unreiner ist, als die vorher übergegangene. Das zurückbleibende Brandharz und Extract werden dabei gewöhnlich zum Theil zersetzt, und lösen sich nachher mit Zurücklassung von Kohle, in Alkohol auf, die auch beim Schmelzen ihre Flüssigkeit beeinträchtigt. Wenn man, statt bis zur Trockne zu destilliren, die Flüssigkeit, nachdem sie syrupdick geworden ist, mit halb so viel Wasser, als sie zuvor betrug, verdünnt, so destillirt ein grosser Theil des Essigs ohne Brandharz über.

Durch wiederholte Destillation lässt sich die überdestillirte Säure nicht verbessern. War sie gelb oder braun, so hinterlässt sie eine Portion Brandhharz, aber die übergehende Säure schmeckt und riecht noch eben so schlecht, wird in Berührung mit der Luft allmälig wieder gefärbt und gibt nach dem Sättigen mit Alkali und Abdampfen, braune Salze.

Die Operationen, wodurch man die Essigsäure von dem brenzlichen Oel, womit sie verbunden ist, zu befreien sucht, zerfallen in zwei Arten. Nach der einen destillirt man die Säure von dem Brandharz ab, und sucht dann in dem Destillat das der Säure mitfolgende Brandöl zu zerstören; nach der andern sättigt man die rohe Holzsäure mit einer Basis, und sucht das Brandharz, Brandextract und Oel von der Säure zu trennen.

Die erstere von diesen Reinigungsmethoden ist von Stoltze ausgeführt worden, der, wie er angibt, auf diese Weise eine vollkommen reine Essigsäure gewonnen hat. Er destillirt die Holzsäure zur Trockne ab. Das gelbliche Destillat, welches nun von dem meisten Brandharz befreit ist, wird auf eine der drei folgenden Arten behandelt:

*a)* Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 12 Pfund feingepulverten Braunsteins gemengt, und dieses Gemenge Stunden lang bei einer Temperatur von ungefähr + 90° gehalten. Darauf werden neunzig Pfund zerstossene, gut gebrannte Holzkohle zugefügt und das Gemenge noch 12 Stunden lang bei derselben Temperatur gehalten. Der brenzliche Geruch der Flüssigkeit ist dann grösstentheils ver-

schwunden, und sie riecht nun statt dessen stark sauer; sie wird nun bis zur Trockne abdestillirt.

*b)* Statt des Braunsteins kann man zu derselben Menge destillirter Säure entweder 12 Pfund Schwefelsäure, oder vortheilhafter 7½ Pfund Braunstein und 11 Pfund Schwefelsäure nehmen, womit nun auf gleiche Weise wie mit blosem Braunstein verfahren wird, mit dem Unterschiede, dass hierbei der brenzliche Geruch schneller verschwindet, und das Gemische also eher abdestillirt werden kann.

*c)* Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 9 Pfund Kochsalz, 3½ Pfund Braunstein und 5½ Pfund Schwefelsäure genommen, und im Uebrigen auf dieselbe Art verfahren.

Diese Beimischungen bezwecken, einen schnell eintretenden Oxydationsprozess zu bewirken, wodurch das Brandöl in Brandharz umgewandelt wird, und also nachher bei der Destillation in dem Kessel zurückbleibt. Aber bei den beiden letztern Reinigungsmethoden werden die Gefässe sehr stark angegriffen, und sie lassen sich daher wohl schwerlich im Grossen ausführen. Stoltze empfiehlt desshalb als die beste die zuerst angegebene, welche indessen ebenfalls einen grossen Misstand mit sich bringt, dass sich *nämlich* viel essigsaures Manganoxydul bildet, dessen *Essigsäure* verloren geht.

Die von diesen Gemischen abdestillirte Säure ist farblos, schmeckt und riecht noch schwach brenzlich, und muss von Neuem mit ⅕ ihres Gewichts gepulverter Holzkohle 12 St. lang digerirt werden; und die mit Schwefelsäure behandelte riecht nach schwefliger Säure, weshalb mit dem Kohlenpulver zugleich noch Braunstein zugesetzt werden muss. Nach dieser Digestion wird die Säure destillirt, und würde sie dann noch einen fremden Geruch beibehalten haben, so wird sie noch einmal mit ⅛ ihres Gewichts Holzkohle umdestillirt.

Die andere Methode ist der Hauptsache nach von Mollerat erfunden, und schon längst im Grossen, und wie es scheint mit Vortheil ausgeführt worden. Die Holzsäure wird mit Kalkhydrat (gelöschtem Kalk), das mit Wasser zu Brei angerührt ist, gesättigt; der Kalk vereinigt sich mit viel Brandharz zu einer braunen, schwerlöslichen Verbindung.



Das Klare wird von dem überflüssig zugesetzten Kalk abgelassen und darauf mit schwefelsaurem Natron, das in der möglichst geringen Menge Wassers aufgelöst ist, versetzt, so lange sich noch schwefelsaurer Kalk bildet. Nachdem dieser sich abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit abgelassen, der Gyps ein oder einigemal mit Wasser gewaschen und ausgepresst, und darauf die Flüssigkeit in flachen Pfannen abgedampft. Während dessen scheidet sich beständig Brandharz in Menge auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab, welches beständig abgeschäumt werden muss. Nach dem Einkochen bis zu einem gewissen Grad, lässt man die braune Auflösung von essigsaurem Natron an einem kühlen Orte krystallisiren. Die Mutterlauge wird von den Krystallen getrennt und zur Krystallisation weiter eingedampft. Zuletzt bleibt eine schwarzbraune Flüssigkeit übrig, die keine Krystalle gibt, und die, ausser essigsaurem Natron, Brandextract und eine Verbindung von Brandharz mit Natron enthält. Diese Flüssigkeit kann nur zur Gewinnung des Natrons benutzt werden, indem man sie nämlich eintrocknet und calcinirt.

Das krystallisirte Salz wird noch einmal aufgelöst und umkrystallisirt, und darauf bei gelinder Wärme in gusseisernen Kesseln in seinem Krystallwasser geschmolzen; die Masse wird umgerührt, bis sie völlig trocken ist, und dann die Hitze so verstärkt, dass das Salz durch anfangende Verkohlung grau zu werden anfängt. Das Umrühren und die Hitze werden nun mit grosser Sorgfalt vermehrt. Hierdurch wird nun bezweckt, das Salz, welches eine gewisse Temperatur verträgt, ohne sich zu zersetzen, bis nahe zu diesem Wärmegrad zu erhitzen, wodurch das in dem Salze noch vorhandene brenzliche Oel durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und der Wärme verkohlt wird. Hierbei wird aber auch etwas Essigsäure zerstört; wenn aber die Operation mit Vorsicht geleitet wird, so geschieht dies nur in unbedeutendem Grade.

Das kohlige Salz wird nun aufgelöst und umkrystallisirt, und aus dem so erhaltenen, vom Krystallwasser befreiten essigsauren Natron wird die Essigsäure durch Zersezzung vermittelst Schwefelsäure, theils mit, theils ohne Destillation gewonnen.

Ohne Destillation erhält man die Säure, wenn das gut abgetropfte und getrocknete, aber nicht fatiscirte essigsaure Natron mit genau abgewogenen 35 Procent Schwefelsäure von 1,85 nach und nach in kleinen Antheilen und mit der Vorsicht übergossen wird, dass sich die Masse nicht erhitzt. Das Salz schmilzt und verwandelt sich in schwefelsaures Natron ohne Krystallwasser, welches ein Salzpulver bildet, während dass die Essigsäure mit dem Krystallwasser eine flüssige, concentrirte Säure bildet. Hierbei wird etwas weniger Schwefelsäure, als zur völligen Zersetzung des Salzes erforderlich ist (was 0,36 seines Gewichts betrüge), zugesetzt, wodurch eine Einmengung von freier Schwefelsäure zur Essigsäure vermieden wird. Die concentrirte Säure klärt sich bald und wird von dem Salzniederschlag abgegossen. Sie enthält nun ungefähr 1 Procent schwefelsaures und 3 bis 5 Procent unzersetztes essigsaures Natron aufgelöst, je nachdem das Salz mehr oder weniger gut und trocken und die Säure völlig concentrirt war, und ihr spec. Gewicht beträgt ungefähr 1,08.

Will man dagegen die Säure von den Salzen befreit haben, so wird das krystallisirte Salz genau mit 0,36 seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure in einer Destillirblase von Kupfer übergossen und mit Anwendung eines gewöhnlichen Kühlapparats von Zinn oder Silber zur Trockne destillirt. Ist der Helm und der Kühlapparat von Zinn, so wird das Destillat schwach unklar, wie wenn ein Tropfen Milch hineingefallen wäre, weshalb auch in den französischen Fabriken beide gewöhnlich von Silber sein sollen.

Die so erhaltene Essigsäure hat ein specifisches Gewicht von ungefähr 1,05, ist farblos, scharf sauer, hat aber dabei einen Nachgeschmack und einen unbedeutenden, aber doch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich durch Zusatz einer geringen Menge von Blutlaugenkohle wegnehmen lässt, von der sie nacher, wenn sie gut ausgewaschen war, nur abgegossen zu werden braucht.

Schwartz hat der schwedischen Regierung ein Verfahren, den Holzessig zu reinigen, mitgetheilt, welches sich von dem von Mollerat nur dadurch unterscheidet, dass Schwartz das Kalksalz statt des Natronsalzes rösten lässt. Hierbei bekommt man dasselbe Resultat, aber mit einem bedeutenderen

deutenderen Verlust an zerstörter Essigsäure. Ackermann hat gezeigt, dass die Methode von Schwartz noch besser gelingt, wenn man das Kalksalz vor dem Rösten mit einem grossen Ueberschuss von Kalkerdehydrat vermischt.

Pasch endlich scheint es gelungen zu sein, das schwierige Problem der vollkommenen und zugleich ökonomischen Reinigung des Holzessigs zu lösen. Er destillirt den Holzessig und concentrirt ihn gleichzeitig. Das Destillat lässt er durch ein Filtrum gehen, welches auf die Weise eingerichtet ist, wie es Dumont zur Raffinirung des Zuckers anwendet, und welches mit wohl calcinirten Kohlen von Birkenholz, die vor der Anwendung mit schon gereinigtem Essig durchtränkt worden sind, angefüllt wird. Der so filtrirte Essig besitzt noch einen deutlichen brenzlichen Geruch, der aber durch den Zusatz einer sehr kleinen Menge einer, von phosphorsaurer Kalkerde befreiten Thierkohle gänzlich verschwindet. Die von Pasch entdeckten einfachen Mittel, die Säure ohne vorhergehende Sättigung zu concentriren und von einer darin enthaltenen Substanz, durch welche Zwiebeln, Fleisch und mehrere andere hineingelegte Nahrungsmittel eine anfänglich rothe und darauf braune Farbe bekommen, zu befreien, sind noch sein Geheimniss, und können also hier nicht mitgetheilt werden.

Die gereinigte Essigsäure ist zu allem Behuf, wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, wenn sie in gehörigem Grade mit Wasser verdünnt wird. Gewöhnlich schmeckt sie etwas schärfer sauer, als der durch Gährung gewonnene Essig, wenn sie auch beide gleich viel Säure enthalten, was davon herrührt, dass in dem durch Gährung erhaltenen Essig verschiedene, mit der Säure verbundene, organische Stoffe enthalten sind, die zwar ihre Eigenschaften als Säure nicht aufheben, ihr aber doch einen milderen Geschmack ertheilen. Zu der verdünnten Essigsäure setzt man gewöhnlich ein wenig Essigäther und braungebrannten Zucker, oder selbst auch Wein, um solchen Essig dem durch Gährung gebildeten ähnlich zu machen. Mit Gewürzen, z. B. mit Esdragon (*Artemisia Dracunculus*) versetzter Essig aus Holzsäure, lässt sich nicht mehr von dem ebenfalls gewürzten gegohrenen Essig unterscheiden.

Nach Stoltze gibt das Holz von allen Baumarten, wenn

es gut ausgelaugt und von Harz und andern löslichen Stoffen befreit ist, gleich viel überdestillirte Flüssigkeit, aber von sehr ungleichem Gehalt an darin aufgelöster Essigsäure. Birken- und Buchenholz geben, von den gewöhnlicheren Holzarten, die meiste, und Nadelholz die wenigste Holzsäure. Folgende tabellarische Aufstellung ist ein Auszug aus **Stoltze's** Angaben über diesen Gegenstand. Die Tabelle enthält in der ersten Columne den Namen eines wildwachsenden Baumes; in der zweiten die Menge der Holzsäure in Procent vom Gewicht des Holzes; in der dritten die Menge von kohlensaurem Kali, welche von 1 Unze Holzsäure gesättigt wird, in Vergleich mit gewöhnlichem guten Essig, wovon 1 Unze 32 Gran von diesem Salz sättigen muss; in der vierten und fünften das brenzliche Oel und die Kohle in Procent vom Gewicht des Holzes, welches im höchst möglichen, lufttrocknen Zustand angenommen ist.

| 100 Theile lufttrocknes Holz geben | Holzsäure. | Woron 1 Unze sättigt K$\ddot{C}$ in Gran. | Brenzliches Oel. | Kohle. |
|---|---|---|---|---|
| Birke, *Betula alba* | 45 | 55 | 8,60 | 24,4 |
| Buche, *Fagus sylvatica* | 44 | 54 | 9,55 | 24,6 |
| Eiche, *Quercus Robur* | 43 | 50 | 9,06 | 26,2 |
| Esche, *Fraxinus excelsior* | 46,8 | 44 | 8,80 | 22,1 |
| Weisse Pappel, *Populus alba* | 45,8 | 39 | 8,05 | 23,4 |
| Ahlkirsche, *Prunus Padus* | 43,75 | 37 | 10,35 | 21,6 |
| Wachholder, *Juniperus communis* | 45,8 | 29 | 10,73 | 22,7 |
| Tanne, *Pinus Abies* | 41,2 | 29 | 13,70 | 21,2 |
| Fichte, *Pinus sylvestris* | 42,4 | 28 | 11,8 | 21,5 |

Der gereinigte Holzessig ist von grosser technischer Anwendung, und er braucht hierbei nicht zu dem Grad von Reinheit gebracht zu werden, wie er bei seiner Anwendung zu Speisen nothwendig ist. Es werden damit mehrere chemische Präparate zum Bedarf der Färber und Cattundrucker bereitet. Er wird zur Fabrication von Bleizucker angewendet; ist er aber hierbei nicht von allem Brandöl völlig befreit, so ist der Bleizucker nicht zum Krystallisiren zu bringen, sondern efflorescirt in schwammartigen Auswüchsen. Diesem Uebelstande lässt sich jedoch abhelfen, wenn man, nach **Colin**, die Auflösung mit einem sehr geringen Zusatz von Salpetersäure aufkocht, die eine braune, körnige Sub-

stanz niederschlägt und die Auflösung roth färbt. Durch Behandlung mit Kohlenpulver verliert sie nachher die Farbe und gibt schöne Krystalle von Bleizucker.

Die unreine Holzsäure besitzt ein ausgezeichnetes fäulnisswidriges Vermögen; Fleisch, welches einige Stunden darin gelegen hat, trocknet nachher in der Luft, ohne zu faulen, wird aber hart und zähe, so dass sich diese Art der Aufbewahrung nicht für Fleisch eignet, welches zur Nahrung dienen soll. Eine Stelle in der *Historia naturalis* von Plinius lässt vermuthen, dass die Aegypter diese Eigenschaft der Holzsäure bei den Mumien angewendet haben. Bei Beschreibung des Theerschwelens gibt er an, dass dabei eine, wie Wasser dünne Flüssigkeit erhalten werde, die in Syrien Cedrium genannt werde und eine solche Kraft besitze, dass die Leichen, welche in Aegypten damit durchtränkt würden, nicht mehr faulten *). In neuerer Zeit hat man auch gefunden, dass sie das Vermögen besitzt, in Krebsschaden die Fäulniss und den dadurch entstehenden üblen Geruch zu verhindern.

2. *Holzspiritus, Holzgeist*, Spiritus pyrolignicus, Esprit pyroxylique. Wenn die bei der trocknen Destillation des Holzes erhaltene saure Flüssigkeit im Grossen umdestillirt wird, so geht zu Anfang ein gelbes Liquidum über, welches leichter als Wasser ist und einen ätherartigen, aber zugleich brenzlichen Geruch hat. Es besteht hauptsächlich aus einer Aetherart von einer eigenthümlichen Art von Alkohol, aus einem flüchtigen Brandöl, einem merkwürdigen gelben Farbstoff und aus einer kleinen Menge essigsauren Ammoniaks. Der eigene Alkohol wurde 1812 von Taylor entdeckt und wurde lange als Brennmaterial für Spirituslampen verkauft; erst 10 Jahre später wurde er von ihm als ein neuer Körper beschrieben. — Die Aetherart wurde spä-

*) Die Stelle in Plinius *Historia naturalis L. XVI. Cap. XI.* heisst also: *„Pix liquida in Europa e teda (Pinus sylvestris) coquitur navalibus muniendis multosque alios ad usus. Lignum ejus concisum furnis, undique igne extra circumdato, fervet; primus sudor, aquae modo, fluit canali; hoc in Syria cedrium vocatur, cui tanta est vis, ut in Aegypto corpora hominum defunctorum eo perfusa serventur."*

ter von **Reichenbach** entdeckt, welcher sie aus dem dünnen Theer auszog, der bei der Bereitung der Holzsäure dieser mitfolgt. Diese Aetherart, welche **Reichenbach** *Mesit* nannte und mit Essiggeist oder Aceton für identisch hielt, verhält sich zu dem Alkohol, wie sich das essigsaure Aethyloxyd zum Weinalkohol verhält. Sie macht die grösste Menge der auf diese Weise erhaltenen flüchtigen Stoffe aus. Wird daher das Destillat durch fractionirte Destillation concentrirt und Chlorcalcium hineingelegt, so sieht man bald die Flüssigkeit sich in zwei theilen, von denen die obere, nach beendigter Einwirkung des Chlorcalciums, aus einer Lösung von sehr wenig des letzteren in Mesit besteht, und die untere eine concentrirte Lösung des Salzes in Holzgeist und einer gewissen Menge Wassers ist. Die Mesit-Lösung enthält dabei sowohl das flüchtige Oel als den gelben Farbstoff.

Mit Kalkhydrat behandelt, wird der Mesit ganz so wie das essigsaure Aethyloxyd verändert, es entstehen essigsaure Kalkerde und der neue Alkohol, und dieser Umstand erklärt, warum man den Alkohol eher entdeckte als den Aether; man unterwarf nämlich das rohe Product wiederholten Destillationen über Kalkhydrat, um die Farbe und den grössten Theil der brenzlichen Materien wegzunehmen. Aber die Vermischung des Alkohols mit dem Mesit, in Folge des unvollständigen Reinigungsprocesses, erklärt auf der anderen Seite die wieder abweichenden Angaben über die Eigenschaften und Zusammensetzung dieses spirituösen Körpers; denn Einige hatten zur Untersuchung den reinen Alkohol, Andere den mit Mesit vermischten bekommen. Er war zu verschiedenen Zeiten der Gegenstand von Untersuchungen von **Colin**, **Vauquelin**, **Macaire** und **Marcet**, **L. Gmelin**, **Liebig** und zuletzt von **Dumas** und **Peligot**. Die Untersuchungen der beiden letzteren über den Holzalkohol und die daraus erzeugten Aetherarten gehören zu den schönsten chemischen Arbeiten, welche in diesem Theile der Chemie ausgeführt worden sind, und die Richtigkeit ihrer Resultate ist später von anderen Chemikern bestätigt worden.

In der von **Pasch** angelegten Essigfabrik zu Stockholm wird aus der Holzsäure der Holzgeist auf folgende Weise gewonnen. Die rohe Holzsäure wird umdestillirt und dabei die zuerst übergehende flüchtigere Flüssigkeit besonders auf-

gefangen, so lange der Geruch noch einen Gehalt an Mesit oder Spiritus zu erkennen gibt. Durch das Aräometer lässt sich dies nicht ermitteln, weil diese Flüssigkeit von Essigsäure, essigsaurem Ammoniak und gelbem Farbstoff begleitet wird, was die Ursache ist, dass sie noch viel Spiritus enthält, nachdem sie schon fast so schwer wie Wasser übergeht. Das Destillat hat, besonders zu Anfang, eine gelbe Farbe, und fliesst nicht in einem zusammenhängenden Strahl aus, sondern getheilt in mehrere; aber allmälig nehmen Farbe und Aethergeruch ab und der Strahl geht in einen zusammenhängenden zusammen. Dann bleibt wenig Spiritus mehr zurück und das Gefäss wird gewechselt. Von dem so erhaltenen rohen Spiritus werden 100 Maas mit 8 Maas trocknem pulverigem Kalkhydrat, welches zuvor mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt wird, vermischt und durchgeschüttelt. Nachdem sich der Spiritus wieder geklärt hat, wird er von dem Niederschlag abgegossen, welcher dunkelgelb geworden ist und einen grossen Theil verharztes Oel und gelben Farbestoff aufgenommen hat. Er wird einer neuen Destillation unterworfen und die Dämpfe durch ein besonderes Gefäss geleitet, welches Kalkhydrat enthält, das mit einem umdestillirten Holzspiritus zu 8 Maas Brei angerührt ist. In der höheren Temperatur, welche dieses Gefäss während der Destillation annimmt, wird der Rückstand von Mesit zersetzt, wiewohl nicht absolut vollkommen, und der zurückbleibende gelbe Farbstoff bildet mit dem Hydrat eine schwarze, pechähnliche Masse, die sich, wenn der Spiritus nicht vor der Destillation mit Kalkhydrat behandelt wird, in so grosser Menge bildet, dass die Spiritusdämpfe nicht hindurchgelassen werden. Was zuerst übergeht, ehe das Kalkhydrat eine höhere Temperatur angenommen hat, besteht dem grössten Theil nach aus unzersetztem Mesit, den man so lange besonders auffängt, bis sich das Uebergehende nach allen Verhältnissen mit Wasser mischen lässt, ohne Mesit abzuscheiden. Die Destillation wird dann so lange fortgesetzt, als noch das Uebergehende spiritushaltig ist. Gegen das Ende wird es milchig. Fängt man dieses für sich auf, so scheidet sich langsam ein gelbes Oel daraus ab und sinkt zu Boden, während sich die Flüssigkeit klärt.

Der erhaltene Spiritus ist noch stark gelb. Er wird mit

halb so viel Kalkhydrat, als zu dem rohen Spiritus genommen wurde, geschüttelt, und mit eben so viel Kalkhydrat im Zwischengefäss, als bei der vorhergehenden Operation, umdestillirt. Der zuerst übergehende Mesit wird besonders genommen und die Destillation fortgesetzt, bis sich das specif. Gewicht des Destillats bis zu 0,900 erhöht hat. Der Rückstand im Apparat wird nachher wie roher Spiritus behandelt.

Bei dieser zweiten Destillation wird der Spiritus fast farblos, aber er reagirt stark sauer und wird mit der Zeit gelb. Er wird nun durch Filtration durch fein gepulverte und gut ausgebrannte Birkenkohle in Dumont's Filtrum gereinigt, indem man so lange durchlaufen lässt, bis das durchlaufende Lackmuspapier zu röthen anfängt. Der filtrirte Spiritus erhält sich vollkommen farblos, und wird nicht mehr gelb, er hat aber noch einen brenzlichen Geruch, enthält Ammoniak und aus der Kohle aufgenommene Stoffe. Vom Geruch wird er durch Schütteln mit Oel befreit; darauf vermischt man ihn mit einer kleinen Menge einer concentrirten Alaunlösung, wodurch das Ammoniak fixirt und Thonerde ausgefällt wird, welche die letzte Spur von Geruch wegnimmt; der geklärte Spiritus wird umdestillirt und ist dann rein, bis auf das noch darin enthaltene Wasser. Von diesem wird er auf dieselbe Weise wie Alkohol, nämlich durch Chlorcalcium befreit, Kane schreibt vor, man soll in dem Holzspiritus, wenn er noch brenzlich riecht, Chlorcalcium bis zur völligen Sättigung auflösen und diese Lösung im Wasserbade bis zur Trockne abdestilliren, wobei eine Portion Holzspiritus mit der riechenden Materie übergeht, und in der Retorte eine starre Verbindung von Chlorcalcium mit Holzgeist zurückbleibt. Wird zu dieser alsdann ein wenig Wasser gemischt, welches aus dem Salz den Holzgeist austreibt, so bekommt man ein vollkommen reines Destillat.

*Holzgeist*, *Holzalkohol*. Mit diesem Namen bezeichne ich das gereinigte wasserfreie Product, indem ich unter Holzspiritus die wasserhaltige oder rohe Waare verstehe. Der Holzgeist hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses, dünnfliessendes Liquidum von einem zugleich ätherartigen und alkoholähnlichen Geruch. Sein Geschmack gleicht dem des Weinalkohols, ist aber brennender. Sein specif. Gewicht ist 0,798 bei + 20°; sein Siedepunkt + 66°,5 bei 0m761

Druck, nach Dumas; + 60° nach Kane. Bei + 14° trägt sein Gas eine Quecksilbersäule von 0m083 Höhe. Sein Gas hat 1,12 spec. Gewicht. Dieser Körper ahmt den Weinalkohol in seinen Verhältnissen so genau nach, dass man dieselben fast durchgängig a priori voraussagen kann. Er brennt mit blauer Flamme; von dem nicht ganz gereinigten ist sie röthlich. An glühendem Platin erleidet er eine langsame Verbrennung, und fein vertheiltes Platin, damit in Berührung gebracht, macht er glühend. Wird das Platin damit getränkt und unter eine Glocke, die Luftwechsel gestattet, gesetzt, so wird er wie der Weinalkohol oxydirt; während aber bei der Oxydation des letzteren sich hauptsächlich Essigsäure und Acetal bilden, so entsteht von dem Holzgeist hauptsächlich Ameisensäure und Formal; allein diese Oxydation geht bei weitem nicht so rasch, wie die des Weinalkohols. Bei der Destillation zeigt er, nach Dumas und Peligot, die Eigenthümlichkeit, mit Stossen zu kochen, und zwar um so mehr, je wasserfreier er ist, so dass er nicht wohl zu destilliren ist, ohne dass viel übergeschleudert wird, welchem Uebelstand aber dadurch vorgebeugt werden kann, dass man Quecksilber auf den Boden der Retorte giesst, wodurch eine gleichförmigere Wärmevertheilung bedingt wird. Er lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether vermischen. Er löst kleine Mengen von Schwefel und Phosphor auf. Von concentrirten Säuren wird er in Aetherarten verwandelt, die weiter unten beschrieben werden. Mit oxydirenden Körpern und mit Salzbildern gibt er theils dieselben Producte wie der Weinalkohol, theils andere, aber jenen stets analoge. Die Hydrate der Alkalien werden davon aufgelöst, aber bei Zutritt der Luft bildet sich darin, wie beim Weinalkohol, ein gelber harzartiger Körper. Gleich dem Weinalkohol ist er ein Lösungsmittel für gewisse Salze, während andere davon nicht aufgenommen werden. Er löst ungefähr dieselben Salze auf wie der erstere, und vereinigt sich mit verschiedenen in Gestalt von Krystallwasser. Er löst eine Menge Pflanzenstoffe auf, z. B. Harze, flüchtige Oele, Zucker u. a., stets den Weinalkohol nachahmend, aber so, dass er die Salze besser, die Harze aber weniger reichlich als jener auflöst, wie Dumas und Peligot gefunden zu haben glauben. Nach denselben besteht er aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
| --- | --- | --- | --- |
| Kohlenstoff | 37,7 | 1 | 37,96 |
| Wasserstoff | 12,5 | 4 | 12,39 |
| Sauerstoff | 49,8 | 1 | 49,65 |

$= CH^4 + O$. Sein einfaches Atomgewicht ist 201,392, sein doppeltes 402,484. Die einfachste Auffassungsweise seiner Zusammensetzung ist, dass er besteht aus

1 Vol. Kohlenwasserstoffgas im Min., $CH^4$ = 1,1180
1 Vol. Sauerstoffgas = 1,1026
Ohne Condensation verbund. zu 2 Vol. Holzgeist = 2,2206

dem zufolge das einfache Volumen $\frac{2,2206}{2}$ = 1,1103 wiegt, was nahe mit dem Wägungsversuch übereinstimmt. Er verhält sich also zum Kohlenwasserstoff im Minimum (Sumpfgas) wie der Aldehyd zum Kohlenwasserstoff im Maximum (ölbildendes Gas, Elayl).

Zur Controle seines Atomgewichts hat man sich einer krystallisirenden Verbindung bedient, die er mit wasserfreier Baryterde bildet. Uebergiesst man letztere in reinem und wasserfreiem Zustand mit wasserfreiem Holzgeist, so geht unter Wärmeentwickelung eine Vereinigung vor sich und die Verbindung löst sich in der heissen Flüssigkeit in so grosser Menge auf, dass sie beim Erkalten in seidenglänzenden Krystallnadeln herauskrystallisirt. Diese Krystalle können nur im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet werden, denn durch die Feuchtigkeit der Luft werden sie sogleich in Hydrat und Holzgeist zerlegt. Am besten ist es daher die heisse Lösung im leeren Raum zur Trockne zu verdunsten, wobei die Verbindung als eine krystallinische Masse zurückbleibt. Nach der Analyse von Dumas und Peligot besteht sie aus:

| | |
| --- | --- |
| Baryterde | 29,6 |
| Holzgeist | 70,4 |

Dies entspricht 227,58 Atomgewicht, eine Abweichung, die wohl in der Schwierigkeit, ein Präparat der Art zur Analyse vollkommen rein zu bekommen, begründet sein mag. Wird dasselbe bei gelinder Hitze der trocknen Destillation unterworfen, so geht eine noch unbestimmte Quantität Holzgeist unverändert über, während die Base einen anderen Antheil mit so grosser Verwandtschaft zurückhält, dass er erst bei einer Temperatur, wobei er sich zersetzt, abgeschieden

wird. Die Verbindung schmilzt dann zuerst und verkohlt sich dann unter Entwickelung eines ölähnlichen Destillats; der Baryt enthält kohlensaures Salz. Sobald diese Alkoholverbindung der Luft ausgesetzt wird, saugt sie Wasser und in demselben Augenblick auch Sauerstoff ein, so dass die Masse durch die Bildung jenes harzartigen Körpers braun wird.

Eine andere Controle für das Atomgewicht hat man in der oben bei den Reinigungsprocessen erwähnten Chlorcalcium-Verbindung. Wird Chlorcalcium in Holzgeist aufgelöst und reine Stücke des ersteren hineingelegt, so überkleiden sie sich nach und nach mit prismatischen Krystallen, die eine Verbindung von Chlorcalcium mit Holzgeist als Krystallwasser sind; die Alkoholmenge in diesen Krystallen ist nicht bekannt, wird aber die in der Wärme gesättigte Auflösung von Chlorcalcium in Holzgeist in einem Destillationsapparat bei der Wärme eines Wasserbades eingetrocknet, bis sich bei dieser Temperatur kein Holzgeist mehr abscheidet, so bleibt eine ebenfalls krystallinische Verbindung zurück, die nach Kane's Analyse besteht aus:

| | |
|---|---|
| Chlorcalcium | 53,565 |
| Holzgeist | 46,435 |

1 Atomgewicht Chlorcalcium ist darin mit 805,95 Holzgeist verbunden, aber $\frac{805,95}{4} = 201,438$.

Der Holzgeist unterscheidet sich vom Weinalkohol darin, dass wenn ein einfaches Atom Elayl $= C\,H^2$ vom Weinalkohol $(C^2 H^6 O)$ abgezogen wird, 1 Atom Holzgeist $(C\,H^4 + O)$ bleibt; und vom Aldehyd darin, dass wenn von 1 Atom Aldehyd $(C^2 H^4 + O)$ 1 Atom Kohlenstoff abgezogen wird, 1 Atom Holzgeist bleibt. Vergleichen wir diese drei so analogen Flüssigkeiten mit einander, so haben wir

$C^2 H^6 + O$ Weinalkohol
$C^2 H^4 + O$ Adelhyd
$C\ H^4 + O$ Holzgeist,

und weiter unten werden wir noch einige kennen lernen. Von Holzgeist, wenn er an der Luft oxydirt wird, entstehen Ameisensäure und Wasser, indem sich 1 Doppelatom Holzgeist mit 4 Atomen Sauerstoff vereinigt, denn: $2(C\,H^4 + O) + 4O = C^2 H^2 O^3 + 3H^2 O$.

Wiewohl diese hier gegebene Ansicht auf einfache und zugleich mit allen beobachteten Erscheinungen übereinstimmende Art die Zusammensetzungsweise des Holzgeistes erklärt, so ist es doch nicht diejenige, nach welcher ihn Dumas und Peligot betrachten, obgleich sie deren Anwendbarkeit zugeben. In Uebereinstimmung mit ihrer Betrachtungsweise des Weinalkohols und Aethyloxyds betrachten sie auch jene Alkoholart und den daraus gebildeten Aether vorzugsweise als Verbindungen von einem Kohlenwasserstoff, $C^2 H^4$, welcher mit 2 Atomen Wasser den Holzgeist, und mit 1 Atom Wasser die daraus hervorgebrachte Aetherart bilde. Diesen Kohlenwasserstoff (der gerade das ist, worunter wir ein Doppelatom Elayl verstehen) nennen sie *Methylène* (von μεϑυ Wein, ὑλη, was in seiner figürlichen Bedeutung Holz heisst, worunter aber eben so passend eigentlich Materie, Stoff, verstanden wird); der Holzgeist erhält hiernach den rationellen Namen *Bihydrate de Methylène* und die Formel $C^2 H^4 + 2\dot{H}$. Nach ihrer Ansicht haben wir drei Modificationen von $C H^2$, von denen die erste $C H^2$ ölbildendes Gas ist, die zweite $C^2 H^4$ Methylène, und die dritte $C^4 H^8$ oder was wir Aetherol genannt haben, von denen die beiden letzteren Modificationen die Aether- und Alkoholarten bilden. Ich glaube nicht, dass Jemand, welcher die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen nach den von mir vorgezogenen Ansichten durchgegangen hat, Ursache finden werde, diese Ansichten gegen Dumas's theoretische Darstellung zu vertauschen; allein diejenigen, welche derselben noch anhängen, will ich aufmerksam machen auf die krystallisirte Verbindung von Holzgeist und Baryt und auf deren Verhalten beim Erhitzen in einem Destillationsgefäss, wobei ein Antheil Alkohol unverändert entwickelt, und der andere mit einer Kraft zurückgehalten wird, welche ihn nicht eher frei werden lässt, als bis der Alkohol durch die Temperatur zerstört wird. Nehmen wir an, die wahre Zusammensetzung des Holzgeistes sei $C^2 H^4 + 2\dot{H}$; sein Atomgewicht ist dann 402,484. Aber 1 Atom Baryterde nimmt nicht mehr als die Hälfte von dieser Quantität auf, die Verbindung besteht folglich dann aus 2 Atomen Baryterde auf 1 Atom Bihydrat de Methylène; darin sind 2 Atome Wasser enthalten, zu welchem die Baryterde eine Verwandtschaft

hat, die an Stärke alle die Verwandtschaftskräfte übersteigt, auf denen die Zusammensetzung des Bihydrats beruht, sie nimmt aber nicht diese 2 Atome Wasser weg, scheidet nicht das Methylène, weder für sich, noch in Gestalt von dem, was die französischen Chemiker Monohydrat (Aether) nonnen, ab, sondern sie lässt eine Portion Bihydrat unzersetzt entweichen, und lässt das Wasser in der anderen Portion bei einer höheren Temperatur zersetzen. Offenbar ist dieses Verhalten die vollkommenste Widerlegung von Dumas's theoretischen Ansichten von der Zusammensetzungsweise der Alkohol- und Aetherarten, welche nothwendig voraussetzt, dass Barythydrat und Methylèn, oder wenigstens Monohydrat von Methylèn gebildet werden müsste, denn er zeigt, dass beide in isolirter Form existiren können, und nicht allein flüchtig, sondern sogar gasförmig sind. Es kann nur aus einem Uebersehen erklärt worden, dass nicht schon die Idee von einer Verbindung von wasserfreier Baryterde mit einem Bihydrat eines anderen Körpers veranlasst habe, diese Ansicht als unrichtig aufzugeben.

Vom Holzgeist hat man verschiedene technische Anwendungen gemacht. Er kann als Brennmaterial für Lampen zum Erhitzen gebraucht werden, gibt aber weniger Wärme als der Weinalkohol und verdunstet rascher. Auch ist er zu Harzfirnissen anwendbar, er trocknet rasch davon ab, und lässt sich daher nicht mit demselben Vortheil, wie der Weinalkohol, zum Poliren von Möbeln brauchen. In England soll man ihn auch als berauschendes Mittel versucht haben, ohne dass er Unbequemlichkeiten gemacht habe. In der Heilkunde hat man ihn noch nicht versucht.

In dem folgenden werden wir von Dumas's und Peligot's Benennungsweise Anwendung machen. Concentrirte Säuren theilen den Holzgeist durch katalytische Kraft in Wasser und eine Aetherart. Diese letztere ist das Oxyd von einem Radical, welches wir *Methyl* nennen werden, das Oxyd also *Methyloxyd.*

### Katalytischer Einfluss der Säuren auf den Holzgeist, und die dadurch entstehenden Producte.

*Methyloxyd*, Holzäther, Monohydrat de Methylène. Vermischt man einen Theil wasserfreien Holzgeist mit 4 Theilen

höchst concentrirter Schwefelsäure und erhitzt das Gemische, so geräth es bald ins Sieden, wobei sich eine Gasart entwickelt, die sich in der Vorlage nicht condensirt, sondern die, sobald alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, über Quecksilber aufgefangen werden muss, da sie im Wasser sehr löslich ist. Dieses Gas ist das Methyloxyd. Im ferneren Verlaufe der Operation entstehen höhere Katalysirungsproducte, die Säure wird allmälig gelb, braun und zuletzt schwarz, aber sie verdickt sich nicht und wird nicht schäumend, wie es bei dem in einem gleichen Verhältniss mit Schwefelsäure behandeltem Weinalkohol geschieht. Ein wenig Holzgeist geht unzersetzt über und condensirt sich in der Vorlage, die darum kalt zu halten ist. Wenn die Säure sich zu färben anfängt, entwickelt sich zugleich etwas Kohlensäure und schwefligsaures Gas, welche sich dem Methyloxyd beimischen; man befreit es davon durch Stücke von Kalihydrat, die man in dem Gase so lange lässt, bis sich dessen Volumen nicht mehr vermindert. Auch kann man das Gas durch eine mit gröblichem Pulver von Kalihydrat gefüllte Röhre leiten, die sich indessen leicht verstopft.

Das Methyloxydgas hat folgende Eigenschaften: Es ist farblos, riecht ätherartig, lässt sich nicht bei — 16° condensiren, hat 1,617 spec. Gewicht und brennt mit blauer Farbe ganz so wie Alkohol; Wasser absorbirt davon sein 37faches Volumen, beide bei + 18° gemessen, und nimmt dadurch den Geruch des Gases und einen pfefferartigen Geschmack an. In noch grösserem Verhältniss wird es von Wein- und Holzgeist aufgelöst. Auch von concentrirter Schwefelsäure wird es absorbirt, woraus es beim Verdünnen mit Wasser unter Aufbrausen entweicht. Seine übrigen Verhältnisse sind noch nicht untersucht. Dumas und Peligot fanden es zusammengesetzt aus:

| | Atome. | Proc. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 | 52,650 |
| Wasserstoff | 6 | 12,896 |
| Sauerstoff | 1 | 34,454 |

Atomgewicht = 290,314. Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Weinalkohols, so findet man, dass beide Körper nicht allein gleiche procentische Zusammensetzung, sondern auch ganz gleiches Atomgewicht und gleiches spe-

cifisches Gewicht in Gasform haben. Diese beiden Körper sind also vollkommen isomerisch und in ihren Eigenschaften doch so verschieden. Sie sind beide Oxyde von einem Radical, welches aus 1 Atom Kohlenstoff und 3 Atomen Wasstoff besteht, und enthalten 2 Volumen Radical verbunden mit 1 Volum Sauerstoff zu 2 Volumen Oxyd. Bei dem Alkohol war dies nicht zu entscheiden, weil von seinem Radical keine Verbindung mit einem anderen Körper, als Sauerstoff, bekannt ist; allein hier kann es ausgemittelt werden, weil sich das Methylèn mit dem Chlor verbindet und in dieser Verbindung sein specifisches Gewicht bestimmt werden konnte. Nach dieser, bei dem Methylchlorür angeführten Wägung besteht das Methylèn aus

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. Kohlengas | = | 0,8428 |
| 3 Vol. Wasserstoffgas | = | 0,2564 |
| Condensirt zu 1 Vol. Methylgas | = | 1,0492 |
| ½ Vol. Sauerstoffgas | = | 0,5513 |
| Condensirt zu 1 Vol. Methyloxyd | = | 1,6005 |

*Methyl*, $\overset{2}{}_{6}M$, ist in isolirter Form nicht dargestellt, sein Atomgewicht ist 190,314.

Das Methyloxyd verbindet sich mit Sauerstoffsäuren zu eigenen Aetherarten, es tauscht seinen Sauerstoff gegen Salzbilder aus, woraus ebenfalls Aetherarten entspringen, und verhält sich also ganz analog dem Aethyloxyd; allein das Methyloxyd bildet neutrale Verbindungen mit mehreren Säuren, die mit dem Aethyloxyd keine entsprechenden Verbindungen hervorbringen.

In Betracht des Umstandes, dass sowohl Aethyloxyd als Methyloxyd in isolirtem Zustande keine elektropositiven oder basischen Eigenschaften zeigen, ungeachtet sie mit Säuren verbindbar sind, und aus diesen Verbindungen nur langsam und schwierig abgeschieden werden, hat Couërbe die Ansicht aufgestellt, dass der mit den Säuren verbundene Körper nicht Aether, sondern ein damit vollkommen isomerischer Körper sei. Diese Idee hat nicht viel Aufmerksamkeit erregt, indessen verdient sie doch vielleicht nicht übersehen zu werden. Wir werden sogleich sowohl eine neutrale als eine saure Verbindung von Methyloxyd mit Schwefelsäure kennen lernen; aber ich führte eben an, das concentrirte Schwesäure das Methyloxydgas absorbirt und sich damit verbin-

det, dass aber Wasser unter Aufbrausen das absorbirte Gas wieder abscheidet. In einer mit Methyloxyd gesättigten Schwefelsäure ist also kein schwefelsaures Methyloxyd entstanden, die Säure hat nur das Gas als einen darin aufgelösten Körper condensirt, der von Wasser wieder abgeschieden wird. Wäre das gasförmige Methyloxyd wirklich derselbe Körper, wie das basische Oxyd im schwefelsauren Methyloxyd, so würde dieses Verhalten schwer zu verstehen sein.

*Schwefelsaures Methyloxyd*, ${}_{6}^{2}\dot{M}\dddot{S}$, Sulfate de Methylène. Es wird auf folgende Art erhalten: Man destillirt 1 Theil Holzgeist mit 8 oder 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure. Sobald das Sieden beginnt, sieht man eine dicke, ölige Flüssigkeit übergehen, gemengt mit einer dünneren. Die erstere vermehrt sich beständig im Verhältnisse zur letzteren, und wenn nichts mehr überdestillirt, hat man von der schweren Flüssigkeit ein Volum, das wenigstens dem des angewandten Holzgeistes entspricht. Die Destillation muss sehr langsam gehen, das Kochen aber doch gleichförmig unterhalten werden. Die Masse bläht sich zuletzt nicht auf, droht nicht überzugehen.

Das Destillat wird zuerst mit kaltem Wasser geschüttelt, welches Holzgeist, Schwefelsäure und schweflige Säure wegnimmt. Darauf wird es durch eingelegte Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium von Wasser befreit und nachher zu wiederholten Malen über wasserfreie Kalk- oder Baryterde destillirt, wodurch die letzten Spuren von freier Schwefelsäure weggenommen werden. Nun wird es 24 Stunden lang in den luftleeren Raum über Schwefelsäure gestellt, wodurch jede Spur von Wasser, Holzgeist und schwefliger Säure entfernt wird. Die Verbindung stellt dann eine farblose, ölige Flüssigkeit von einem knoblauchähnlichen Geruch dar. Ihr specifisches Gewicht ist 1,324 bei $+22°$. Sie siedet bei $+188°$ unter einem Druck von $0^{m}761$ und destillirt ganz unverändert über. Ihr specifisches Gewicht in Gasform ist 4,565. Von kaltem Wasser wird sie sehr langsam zersetzt, aber von kochendem sogleich, wobei die Hälfte des Methyloxyds in Holzgeist verwandelt und durch Wasser ersetzt wird, welches zweifach schwefelsaures Methyloxyd, oder richtiger ein Doppelsalz von Wasser

und Aethyloxyd bildet, das sogleich vom Wasser gelöst wird. Wasserfreie Basen wirken nicht darauf, die Hydrate aber verwandeln die Hälfte des Methyloxyds in Holzgeist und vereinigen sich mit der Schwefelsäure und mit der andern Hälfte zu Doppelsalzen. Durch trockene Destillation mit unorganischen Salzen anderer Säuren kann sie die Bestandtheile austauschen, so dass sich die Schwefelsäure mit der unorganischen Basis und die Säure in dem angewandten Salze mit dem Methyloxyd verbindet, was ein leichtes Mittel zur Hervorbringung von Verbindungen des Methyloxyds mit anderen Säuren darbietet. Sie besteht aus 40,93 Schwefelsäure und 59,07 Methyloxyd, was 1 Atom von jedem ausmacht. Ihr Atomgewicht ist 491,474. In Gasform besteht sie aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. Schwefelsäure *) | = | 2,7629 |
| 1 Vol. Methyloxydgas | = | 1,6005 |
| Cond. zu 1 Vol. schwefl. Methyloxyd | = | 4,3634 |

was von dem durch Versuche gefundene Resultat nicht sehr abweicht.

*Zweifach schwefelsaures Methyloxyd*, $\dot{M}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$, Bisulfate de Methylène, Acide fulfomethylique, wird leichter als auf die eben angegebene Weise erhalten, wenn man 1 Theil Holzgeist mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure vermischt, wobei starke Erhitzung stattfindet, und dann gelinde abdampft; zuweilen schiest nachher beim Erkalten das saure Salz in Krystallen an. Die saure Flüssigkeit wird mit Wasser vermischt, mit kohlensaurem Baryt und zuletzt mit Barythydrat gesättigt, welches letztere in kleinem Ueberschuss zugesetzt und nachher mit Kohlensäuregas ausgefällt wird. Die Lösung wird filtrirt und im Wasserbade abgedampft, bis sich an den Rändern Krystalle zu zeigen anfangen; man lässt sie dann zuletzt noch in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunsten, wobei das Salz

*) Das spec. Gewicht der Schwefelsäure in Gasform lässt sich aus Folgendem controliren:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. Schwefelgas | = | 2,2180 |
| 3 Vol. Sauerstoffgas | = | 3,3078 |
| Condensirt zu 2 Vol. | = | 5,5258 |

Folglich wiegt 1 Volumen = $\frac{5,5258}{2}$ = 2,7629

allmälig krystallisirt. Zu 100 Theilen des reinen Salzes, die man in Wasser auflöst, werden 12 Th. concentrirte Schwefelsäure gemischt, die zuvor mit Wasser verdünnt werden. Nach dem Abfiltriren des gefällten schwefelsauren Baryts wird die Flüssigkeit unter der Luftpumpe zur Syrupsdicke abgedunstet, wobei das saure Salz in farblosen Prismen anschiesst. Die Krystalle schmecken sauer, sie zersetzen sich im luftleeren Raum, wenn sie darin gelassen werden und das Wasser verdunstet ist, unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas; in Wasser sind sie leicht löslich, weniger leicht in Alkohol, und mit anderen Basen gerade gesättigt, bilden sie Doppelsalse, wovon die meisten krystallisiren, einige zerfliessen, die aber alle Krystallwasser enthalten, das sie im leeren Raum verlieren. Bei der trockenen Destillation werden sie in der Art zersetzt, dass schwefelsaures Methyloxyd überdestillirt und das schwefelsaure Salz der anderen Basis zurückbleibt; indessen wird dabei stets eine kleine Menge von schwefelsaurem Methyloxyd zersetzt unter Entwickelung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Wasser. Die Doppelsalze bereitet man am besten mit dem Barytsalz, durch dessen Zersetzung mit abgepassten Mengen der Sulfate anderer Basen.

*Schwefelsaures Methyloxyd-Kali,* $\dot{M}\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S} + \dot{H}$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, rhomboïdalen Tafeln, die in der Luft feucht werden. Der Wassergehalt beträgt 6 Procent.

*Schwefelsaures Methyloxyd-Ammoniak,* $\dot{M}\dddot{S} + NH^3\dddot{S}$, entsteht, wenn man neutrales schwefelsaures Methyloxyd trocknes Ammoniakgas aufsaugen lässt, oder selbst, wenn man es mit liquidem kaustischen Ammoniak behandelt, womit es sich unter so starker Wärmeentwickelung vereinigt, dass die Masse leicht überkocht. Das Salz ist in Wasser löslich und wird nach dem Verdunsten in der Evaporationsglocke in grossen und durchsichtigen Krystallen erhalten. Sie zerfliessen in der Luft, krystallisiren aber wieder, wenn sie in die Evaporationsglocke eingeschlossen werden. Nach Dumas und Peligot enthält dieses Salz 1 Atom Wasser zu wenig, als dass man darin Ammoniumoxyd enthalten annehmen könnte, es muss also eine Verbindung von 1 Atom schwefel-

schwefelsaurem Methyloxyd und 1 Atom wasserfreiem, schwefelsauren Ammoniak (Bd. IV. pag. 209, Note) betrachtet werden, wie es die obige Formel ausdrückt. Die bei der Bildung von Ammoniaksalzen weniger gewöhnliche Erhizzung, wie sie bei der Erzeugung dieses Salzes stattfindet, veranlasste die Entdecker, dasselbe ebenfalls als eine Amid-Verbindung zu betrachten, zusammengesetzt nach der Formel $\dot{M}\dddot{S}\dot{H} + \dddot{S}NH^2$, das heisst eine Verbindung von schwefelsaurem Methyloxyd mit einer Art Schwefeloxyd-Amid und 1 Atom Krystallwasser. Aus diesem Gesichtspunkt nennen sie das Salz *Sulfamethylan*, in Analogie mit Oxamethan (pag. 228). Ein Schwefelamid ist wirklich später von Forchhammer entdeckt worden, welcher gezeigt hat, dass bei der Condensation von wasserfreiem schwefligsaurem Gas mit wasserfreiem Ammoniakgas eine wechselseitige Zersezzung in der Art stattfindet, dass von 2 Atomen schwefligsaurem Gas und 2 Doppelatomen Ammoniak 1 Atom schwefelsaures Ammoniumoxyd und 1 Atom Sulfamid entstehen $= \dot{N}H^4\dddot{S} + S\,NH^2$. Aber ein Schwefelamid aus schwefliger Säure und Amid, wie Dumas und Peligot vermutheten, ist noch keineswegs bekannt, wir haben also keine gültige Veranlassung zur Annahme einer solchen Zusammensetzung, wie sie dem von ihnen gegebenen Namen zu Grund liegt; da ausserdem die vorher bekannten Aether-Verbindungen mit Amiden weder Wasser enthalten, noch sich darin lösen, so ist es für jetzt wohl am wahrscheinlichsten, das Salz als ein Ammoniak-Doppelsalz zu betrachten. Das Ammoniumoxyd-Doppelsalz, welches durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd entstehen müsste, ist noch nicht untersucht worden.

*Schwefelsaure Methyloxyd-Baryterde*, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{B}a\dddot{S} + 2\dot{H}$, krystallisirt bis zum letzten Tropfen in quadratischen Blättern, die in der Luft verwittern und beim Erhitzen decrepitiren, ohne zu schmelzen. Besteht aus 31,3 schwefelsaurem Methyloxyd, 58,8 schwefelsaurem Baryt und 9,9 Wasser.

*Schwefelsaure Methyloxyd-Kalkerde*, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{C}a\dddot{S}$, krystallisirt in Octaëdern, zerfliesst, enthält kein Wasser.

*Schwefelsaures Methyloxyd-Bleioxyd*, $\dot{M}\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S} + \dot{H}$,

krystallisirt in langen Prismen, enthält 4⅓ Proc. Krystallwasser und zerfliesst in der Luft. Bisweilen krystallisirt es mit 2 Atomen Wasser und ist dann mit dem Barytsalz isomorph.

Diese sind die einzigen Salze, die bis jetzt beschrieben worden sind.

*Isomethyonsäure.* Lässt man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure allmälig von wasserfreiem und künstlich abgekühltem Holzgeist absorbiren, verdünnt hierauf die Flüssigkeit mit Wasser, sättigt sie mit Baryt und lässt sie in der Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt ein Barytsalz in langen dünnen, rhomboidalen Prismen mit quer abgestumpften Enden. Dieses Salz hat, nach Dumas und Peligot, ganz dieselbe Zusammensezzung wie die schwefelsaure Methyloxyd-Baryterde, aber ganz andere Eigenschaften. Es ist daher zu vermuthen, dass es *Methylsuperoxyd-Unterschwefelsäure* enthalte, ähnlich der auf gleiche Weise gebildeten Isaethionsäure. Aber weitere Untersuchungen sind nicht darüber angestellt worden. Lässt man dagegen wasserfreie Schwefelsäure bis zur Sättigung Methyloxydgas absorbiren, so entsteht, nach den Versuchen von Regnault, ganz direct schwefelsaures Methyloxyd.

*Salpetersaures Methyloxyd*, $\dot{M}\ddot{\bar{N}}$, Nitrate de Methylène. Von dieser Aetherart gibt es keine entsprechende Aethyloxyd-Verbindung. Sie wird nicht durch Salpetersäure und Holzgeist hervorgebracht, wie es scheint aus dem Grunde, weil diese Säure auf den Holzgeist mehr chemisch als katalytisch wirkt, der dadurch grossentheils in Ameisensäure verwandelt wird. Dagegen erhält man sie sehr leicht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holzgeist und salpetersaures Kali, mit Anwendung des folgenden Apparats: An eine grosse tubulirte Retorte wird eine tubulirte Vorlage anlutirt, von der ein Rohr zu einer Flasche voll Salzwasser, und von dieser ein anderes Rohr unter den Schornstein führt. In die Retorte füllt man 100 Gramm zerriebenen Salpeter, giesst darauf ein eben bereitetes Gemische von 100 Gramm concentrirter Schwefelsäure und 50 Gramm Holzgeist, und verschliesst die Retorte. Die durch die Vermischung in der Flüssigkeit entstehende Wärme reicht für die ganze Ope-

ration hin. Die Masse geräth ins Sieden, es erscheinen wenige rothe Dämpfe, und die Operation geht ohne äussere Wärme bis zu Ende von selbst vor sich. Da die Einwirkung mit Heftigkeit erfolgt, so muss die Flasche mit Salzwasser, zur Vermeidung von Verlust an Aether, schon vorher stark abgekühlt werden. Der grösste Theil des Aethers hat sich in der Vorlage gesammelt, aus welcher er in die Flasche ausgegossen und mit deren Wasser er umgeschüttelt wird. Er sammelt sich nachher als ein schweres Liquidum am Boden; sein Gewicht beträgt ungefähr 50 Gramm. Das Destillat ist indessen nicht reines salpetersaures Methyloxyd, sondern enthält noch eine andere, nach Blausäure riechende Substanz, die nicht näher untersucht ist, und die durch Destillation abgeschieden wird. Der Siedepunct erhöht sich dabei allmälig von + 60° zu 66°, und was alsdann überdestillirt, ist die reine Verbindung. — Das salpetersaure Methyloxyd ist farblos, riecht schwach ätherartig, ist vollkommen neutral, hat bei + 22° ein spec. Gewicht von 1,182, und siedet bei + 66°. In Gasform hat es 2,64 spec. Gewicht; allein die Bestimmung desselben würde ein gefährlicher Versuch werden, wenn die Temperatur des Apparats viel + 100° Grad übersteigen würde, was jedoch leicht zu vermeiden ist. Angezündet brennt er im Augenblick ab mit gelbem Feuer. Sein Dampf bis zu + 150° erhitzt oder unter dieser Temperatur mit einem brennenden Körper angezündet, verbrennt mit heftiger Explosion. In Wasser ist dieser Aether wenig löslich, aber von Holz- und Weingeist wird er leicht gelöst. In der Kälte wirken die Alkalien nur schwierig darauf, in der Wärme aber entsteht salpetersaures Alkali und Holzgeist, zumal bei Anwendung einer Lösung von Kali in Alkohol. Sein Gas konnte ohne Gefahr durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt werden. Er besteht aus 29,99 Methyloxyd und 70,01 Salpetersäure. In Gasform besteht er aus:

| | | |
|---|---|---|
| | 1 Vol. Salpetersäure *) | = 3,7325 |
| | 1 Vol. Methyloxyd | = 1,6001 |
| Ohne Condens. verb. zu 2 Vol. salp. Methyloxyd | | = 5,3326 |

*) Das spec. Gewicht der Salpetersäure lässt sich durch folgende Rechnung controliren:

Ein Volumen wiegt also $\frac{5,3326}{2}$ = 2,6613, was mit dem Versuche nahe übereinstimmt.

Verbindungen mit *Phosphorsäure* und *Arseniksäure* sind theils nicht untersucht, theils noch nicht hervorgebracht.

*Kohlensaures Methyloxyd* ist im isolirten Zustand noch unbekannt. Dumas und Peligot haben indessen gefunden, dass es in Verbindung mit anderen Körpern existirt. So haben sie ein Doppelsalz von *kohlensaurem Methyloxyd-Kali*, $\dot{M}\ddot{C} + \dot{K}\ddot{C}$, erhalten, als sie Holzgeist derselben Behandlung wie den Weinalkohol zur Bereitung des entsprechenden Aethylpräparats unterwarfen. Es ist ein weisses Salz von etwas grösserer Beständigkeit, als die Aethylverbindung, scheint aber sonst noch wenig untersucht zu sein.

*Kohlensaures Methyloxyd mit Chlorkohlenoxyd*, $\dot{M}\ddot{C} + \dot{C}\,\text{Cl}$, Chlorocarbonate de Methylène, entsteht, wenn Holzgeist Chlorkohlenoxyd absorbirt, was unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Chlorwasserstoffsäure geschieht. Das Salz löst sich in dem überschüssigen Holzalkohol auf, woraus es durch Wasser ausgefällt wird. Man destillirt es über Bleioxyd und lässt es nachher mit Chlorcalcium in Berührung zur Entfernung von etwa beigemischtem Holzgeist. Es ist eine farblose, dünne, sehr flüchtige Flüssigkeit von sehr durchdringendem Geruch, schwerer als Wasser, entzündbar und mit grüner Flamme verbrennend. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 25,9 | 4 | 25,9 |
| Wasserstoff | 3,4 | 6 | 3,1 |
| Sauerstoff | 34,1 | 4 | 33,7 |
| Chlor | 36,6 | 2 | 37,3 |

Die Bestandtheile sind darin auf folgende Weise zusammengepaart:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Methyloxyd | = | 2C + 6H + O |
| 1 Atom Kohlensäure | = | C + 2O |
| 1 Atom Chlorkohlenoxyd | = | C + O + 2Cl |
| | | 4C + 6H + 4O + 2Cl |

---

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. Stickgas | = | 1,952 |
| 5 Vol. Sauerstoffgas | = | 5,513 |
| 2 Vol. Salpetersäure | = | 7,465 |

Ein Volum also $\frac{7,465}{2}$ = 3,7325.

Die genannten Chemiker betrachten es nach der Formel $C^2H^4 + C^2O^3Cl + \dot{H}$ zusammengesetzt. Die Erklärung seiner Bildung ist sehr einfach. 2 At. Holzgeist $C^2H^6O^2$ und 2 At. Chlorkohlenoxyd zersetzen sich gegenseitig auf die Weise, dass 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff aus dem Alkohol mit 1 At. Chlorkohlenoxyd Kohlensäure und Salzsäure bilden, wobei von dem Alkohol 1 Atom Methyloxyd, $C^2H^4O$, bleibt, welches sich unter dem katalytischen Einfluss der Salzsäure mit der Kohlensäure zu kohlensaurem Methyloxyd vereinigt, welches das andere Atom Chlorkohlenoxyd in Verbindung aufnimmt.

Dieser Körper ahmt auch darin die entsprechende Aethylverbindung nach, dass er unter starker Wärmeentwickelung von kaustischem Ammoniak aufgenommen wird; bei dem freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit setzt sich zuerst Salmiak ab und nachher bleibt eine zerfliessliche Salzmasse, die in der Evaporationsglocke in nadelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Ihre Zusammensetzung ist nicht untersucht, aber aus der Analogie mit der Aethylverbindung ist es höchst wahrscheinlich, dass sie aus 1 At. kohlensaurem Methyloxyd und 1 At. Harnstoff oder wenigstens einem damit vollkommen isomerischen Körper besteht, $= \dot{M}\ddot{C} + \dot{C}\,\text{N}H^2$. Dumas und Peligot nennen sie *Urethylan.* Sie entsteht, indem das Chlor des Chlorkohlenoxyds 1 Doppelatom Ammoniak zersetzt, sich mit 2 At. Wasserstoff daraus und 1 Doppelatom unzersetztem Ammoniak zu Chlorammonium verbindet, wobei das Uebrige des zersetzten Ammoniakatoms, $= \text{N}H^2$, sich mit dem Kohlenoxyd verbindet und die Stelle des Chlors vertritt.

*Oxalsaures Methyloxyd*, $\dot{M}\dddot{C}$, Oxalate de Methylène. Es wird gebildet, wenn man gleiche Theile Oxalsäure, Holzgeist und Schwefelsäure mit einander destillirt. In der Vorlage sammelt sich eine Flüssigkeit an, welche beim Verdunsten einen in schönen rhomboïdalen Tafeln krystallisirten Rückstand hinterlässt. Diese krystallisirte Substanz vermehrt sich in dem Verhältniss, als die Operation fortschreitet, so dass die Masse zuletzt erstarrt. Gegen das Ende kann man noch eine Portion Holzgeist in die Retorte nachgiessen und wie zuvor destilliren. Die aus beiden Destillationsproducten

erhaltenen Krystalle werden durch Trocknen im Oelbade von Wasser befreit, und hierauf, zur Reinigung von Oxalsäure, über Bleioxyd destillirt. Dieser Aether ist ein in rhomboïdalen Tafeln krystallisirender, farbloser Körper, im Geruch etwas ähnlich der entsprechenden Aethylverbindung. Er schmilzt bei + 51° und siedet bei + 161° und 0m761, Druck. In kaltem Wasser ist er löslich, zersetzt sich aber allmälig damit in Holzgeist und Oxalsäure. Augenblicklich wird er in diese beiden Substanzen verwandelt, wenn man die Lösung erhitzt oder eine Salzbase zusetzt. In Holzgeist und in Weinalkohol ist er in der Wärme löslicher als in der *Kälte*. Von wasserfreien Basen wird er nicht verändert. Nach Dumas und Peligot besteht er aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,24 | 4 | 41,18 |
| Wasserstoff | 5,24 | 6 | 5,04 |
| Sauerstoff | 53,52 | 4 | 53,78 |

$= C^2H^6O + C^2O^3$. Atomgewicht 743,6. Ob er Doppelsalze bildet, ist nicht untersucht.

*Oxalsaures Methyloxyd-Oxamid*, $\dot{M}\ddot{\bar{C}} + \ddot{C}NH^2$, Oxamethylane. Dieser Körper entsteht, wenn oxalsaures Methyloxyd in einem Strom von trocknem Ammoniakgas geschmolzen erhalten wird, bis es sich mit dem Gase gesättigt hat, wobei es allmälig zu einem weissen, krystallisirten Körper erstarrt. Es finden hier ganz dieselben Reactionen, wie bei der Bildung der entsprechenden Aethylverbindung statt, und mit der neuen Verbindung wird zugleich eine Portion Holzgeist regenerirt. Der entstandene feste Körper, bis zur Sättigung in warmem Alkohol aufgelöst, krystallisirt daraus beim Erkalten in Würfeln mit perlmutterglänzenden Flächen. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,0 | 6 | 35,5 |
| Wasserstoff | 5,0 | 10 | 4,8 |
| Stickstoff | 13,9 | 2 | 13,6 |
| Sauerstoff | 46,1 | 6 | 46,1 |

Die Bestandtheile sind darin auf folgende Weise zusammengepaart:

| | |
|---|---|
| 1 Atom oxalsaures Methyloxyd | $= 4C + 6H + 4O$ |
| 1 Atom Oxamid | $= 2C + 4H + 2O + 2N$ |
| 1 At. oxals. Methyloxyd-Oxamid | $= 6C + 10H + 6O + 2N$ |

*Essigsaures Methyloxyd*, ${}^{2}_{6}\dot{M}\,{}^{4}_{6}\ddot{\bar{A}}$, Acetate de Methylène. Es wird erhalten durch Destillation eines Gemisches von 2 Th. Holzgeist, 1 Th. höchst concentrirter Essigsäure und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure. Das Destillat wird auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, welches sich mit dem überschüssigen Holzgeist vereinigt und den Aether abscheidet. Dieser wird abgenommen und zur Befreiung von überschüssiger Essigsäure einige Male über fein vertheilte, wasserfreie Kalkerde destillirt. Ein geringer Rückstand von Holzgeist wird durch Stücke von geschmolzenem Chlorcalcium weggenommen, und der Aether dann im Wasserbade davon abdestillirt.

Aus dem rohen Holzspiritus kann diese Verbindung in der grössten Menge erhalten werden. Es ist dies nämlich dieselbe Flüssigkeit, die von Reichenbach entdeckt und Mesit genannt wurde. Sie ist in der rohen Flüssigkeit in grösserer Menge als der Holzgeist enthalten. Um sie rein darzustellen verfährt man auf folgende Art: Man concentrirt rohen Holzspiritus durch Umdestilliren, indem man die erste Hälfte des Destillats für sich nimmt. Dies ist eine gelbe Flüssigkeit, die ausser dem Aether ein wenig Holzspiritus, einen gelben Farbstoff und ein gelbes, leicht verharzbares Oel enthält. Man vermischt dieselbe mit kleinen Portionen von feinpulverigem Kalkhydrat und schüttelt damit gut um. Die Wirkung des zuerst zugesetzten Hydrats besteht darin, dass es eine Portion Oel zerstört, welches damit eine braune, harzige Masse bildet. Das ferner zugesetzte Hydrat färbt sich gelb, und so lange dies geschieht, fährt man mit dem Zusatz von Kalk fort. Indessen ist es nicht zu verhindern, dass nicht zugleich etwas von dem essigsauren Methyloxyd zersetzt und Holzgeist gebildet werde. Die Flüssigkeit wird durch das Kalkhydrat niemals farblos, weil sie eine Portion Harzkalk aufgelöst enthält. Sie wird nun abgegossen und mit einer im Sieden gesättigten Lösung von Alaun nach und nach in kleinen Antheilen vermischt und damit gut umgeschüttelt. Dadurch wird der Harzkalk zersetzt

und ausgefällt, das freie Ammoniak in der Flüssigkeit sättigt sich mit der Schwefelsäure des Alauns, und die Thonerde schlägt sich nieder in Verbindung mit Harz und Farbstoff, die noch aufgelöst waren. Durch Destillation erhält man nun eine farblose Flüssigkeit, die jedoch noch einen schwach brenzlichen Geruch hat. Sie wird nun mit einem fetten Oel geschüttelt, welches den brenzlichen Geruch wegnimmt und zur Reinigung neuer Portionen mehrere Male gebraucht werden kann. Hierauf wird die Flüssigkeit in einem Dumont'schen Filtrum durch Birkenkohle filtrirt und nachher durch Umdestilliren concentrirt. Dann wird sie auf geschmolzenes Chlorcalcium gegossen, wodurch sie allmälig in eine Lösung von Chlorcalcium in Wasser und Holzgeist und in essigsaures Methyloxyd, welches oben aufschwimmt, geschieden wird. Es ist indessen noch sauer und muss einige Male über fein vertheilte wasserfreie Kalkerde rectificirt werden. Es trennt sich so schwer von der überschüssigen Essigsäure, dass ich es ein ganzes Jahr lang über wasserfreier Kalkerde stehen lassen konnte, ohne dass es die Eigenschaft, bei Zusatz von etwas Wasser Lackmus zu röthen, verloren hatte. Wenn man von dem essigsauren Methyloxyd einmal eine technische Anwendung machen sollte, so könnte man es in äusserst grossen Quantitäten aus dem rohen Holzspiritus auf diese Weise darstellen.

Der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer verdankt seine liquide Beschaffenheit grossentheils dem essigsauren Methyloxyd, womit er eine höchst concentrirte Auflösung bildet. Reichenbach entdeckte es in diesem Theer, der jedoch, verglichen mit dem Holzspiritus, nur ganz unbedeutend davon enthält, so dass sich dessen Gewinnung daraus gewiss nicht lohnt, zumal da es dabei mit einer grossen Menge Brandöl vermischt erhalten wird.

Das essigsaure Methyloxyd ist eine dünne, farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch, im Ganzen sehr ähnlich dem des Holzgeistes, hat jedoch zugleich etwas knoblauchartiges. Sein Geschmack ist brennend. Sein spec. Gewicht ungefähr 0,919 bei + 22°, sein Siedepunkt + 58° bei 0m762 Druck, nach Dumas und Peligot. Reichenbach gibt für den Mesit 0,805 specif. Gewicht bei + 18°, und als Siedepunkt + 62° an, was offenbar eine Einmischung

von Holzgeist in seinem Mesit anzeigt. Sein Gas hat 2,563 specif. Gewicht. Es löst Wasser auf und wird umgekehrt von Wasser gelöst, beide fast zur Hälfte ihres Gewichts. Es lässt sich nach allen Verhältnissen mit Wein- und Holzgeist und mit Aether vermischen. Aus diesen Lösungen in Wasser und Alkohol wird es von Chlorcalcium und selbst von Kalihydrat abgeschieden. Der abgeschiedene Aether enthält aber stets ein wenig Chlorcalcium aufgelöst. Es saugt Chlorgas unter Wärmeentwickelung auf und verwandelt sich in einen in Wasser unlöslichen, sehr beschwerlich riechenden Körper, auf den ich weiter unten zurückkomme. Es verbindet sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Wärmeentwickelung, so dass das Gemische sogleich ins Sieden geräth, die Producte dieser Einwirkung sind aber nicht untersucht. Mit trocknem Kalkhydrat geschüttelt, erwärmt es sich nach und nach und das Hydrat schwillt zu seinem mehrfachen Volumen auf, indem sich essigsaure Kalkerde und Holzgeist bilden; es ist aber sehr schwierig, dasselbe vollständig zu zersetzen. Es löst verschiedene Salze, Pflanzensäuren, fette und flüchtige Oele auf; die letzteren werden durch geringen Wasserzusatz wieder gefällt. Es löst Harze auf, sie ziehen es selbst aus seiner Lösung in Wasser aus, und werden damit flüssig. Cautschuck löst er nicht auf. — Dumas und Peligot fanden dasselbe zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,2 | 6 | 49,15 |
| Wasserstoff | 8,3 | 12 | 8,03 |
| Sauerstoff | 42,5 | 4 | 42,82 |

Das heisst es besteht aus

| | |
|---|---|
| 1 Atom Methyloxyd | $= 2C + 6H + O$ |
| 1 Atom Essigsäure | $= 4C + 6H + 3O$ |
| 1 Atom essigs. Methyloxyd | $= 6C + 12H + 4O$ |

In Gasform besteht es aus

| | |
|---|---|
| ½ Volum Methyloxydgas | = 0,80025 |
| ½ Volum Essigsäuregas | = 1,77295 |
| Ohne Condens. verbunden zu | |
| 1 Vol. essigs. Methyloxyd | = 2,57320 |

was mit der directen Wägung gut übereinstimmt. Sein Atomgewicht ist 934,1, und es enthält 31,1 Methyloxyd und 68,9 Essigsäure.

Das essigsaure Methyloxyd ist eines der lehrreichsten Beispiele von metamerischen Verhältnissen, welche die Wissenschaft aufzuweisen hat. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung, enthält dieselbe Anzahl von einfachen Atomen, hat dasselbe Atomgewicht und dasselbe specifische Gewicht in Gasform, wie das ameisensaure Aethyloxyd. Dieses besteht nämlich aus

$$\begin{array}{ll} \text{1 Atom Aethyloxyd} & = 4C + 10H + O \\ \text{1 Atom Ameisensäure} & = 2C + 2H + 3O \\ \hline & = 6C + 12H + 4O \end{array}$$

Vergleicht man die Aufstellung für beide mit einander, so findet man, dass die $C^2H^4$, welche die erstere in der Säure mehr hat, die letztere mehr in der Basis enthält. Dies zeigt auf das deutlichste und entscheidendste, wie in Körpern von gleicher procentischer Zusammensetzung und gleichem Atomgewicht die verschiedenartige relative Lage der einfachen Atome in dem zusammengesetzten Atom es ist, welche die Ungleichheit ihrer Charaktere bestimmt, und sie zu verschiedenen Körpern macht.

*Ameisensaures Methyloxyd*, $^{2}_{6}\dot{M}\,^{2}_{2}\dddot{F}$, Formiate de Methylène, wird am leichtesten erhalten durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit einem Ueberschusse von ameisensaurem Kali, welches letztere vollkommen wasserfrei sein muss. Die Destillation geschieht im Wasserbade und die Vorlage ist stark abzukühlen. Zur Sicherheit wird das Destillat über wasserfreies ameisensaures Kali rectificirt. Es ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die sehr flüchtig ist und deren Gas 2,084 spec. Gewicht hat. Dumas und Peligot fanden es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,6 | 4 | 40,5 |
| Wasserstoff | 6,8 | 8 | 6,6 |
| Sauerstoff | 52,6 | 4 | 52,9 |

Die Bestandtheile sind auf folgende Weise zusammengepaart:

$$\begin{array}{ll} \text{1 Atom Methyloxyd} & = 2C + 6H + O \\ \text{1 Atom Ameisensäure} & = 2C + 2H + 3O \\ \hline \text{1 Atom ameisens. Methyloxyd} & = 4C + 8H + 4O \end{array}$$

Sein Atomgewicht ist 756,05 und es enthält 38,4 Me-

thyloxyd und 61,6 Ameisensäure. In Gasform besteht es aus 1 Volum Säure und 1 Volum Basis, ohne Condensation. Hiernach berechnet ist sein spec. Gewicht in Gasform = 2,0830.

Auch diese Verbindung ist ein nicht weniger merkwürdiges Beispiel von einer metamerischen Modification, sie hat nämlich dieselbe procentische Zusammensetzung, Atomenanzahl und Atomgewicht, wie die wasserhaltige Essigsäure, denn diese besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Essigsäure | = | $4C + 6H + 3O$ |
| 1 Atom Wasser | = | $2H + O$ |
| 1 Atom wasserhaltiger Essigsäure | = | $4C + 8H + 4O$ |

Hier findet man den Kohlenstoff und Wasserstoff, die in der Basis fehlen, in der Säure enthalten, und diese metamerische Modification ist in sofern merkwürdiger als die vorhergehende, als diese beiden Modificationen so höchst verschiedene Eigenschaften haben.

Eine Verbindung von 1 Atom Ameisensäure mit 3 At. Methyloxyd, Formal genannt, ist weiter unten beschrieben. Sie wird aus Holzgeist durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd hervorgebracht.

*Weinsaures Methyloxyd*, von Guerin-Vary entdeckt, kann nicht in isolirter Form, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger Weinsäure oder weinsauren Salzen dargestellt werden.

*Zweifach-weinsaures Methyloxyd*, ${}^{2}_{6}\dot{M}\,{}^{4}_{4}\ddot{\bar{T}} + \dot{H}\,\ddot{\bar{T}}$, entsteht, wenn Weinsäure in dem gleichen Gewicht wasserfreien siedenden Holzgeistes aufgelöst wird. Setzt sich nach dem Erkalten Weinsäure ab, so mischt man noch Holzgeist hinzu und kocht von Neuem. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft und dann in die Evaporationsglocke über Scwefelsäure gestellt, wobei sie bis zum letzten Tropfen in Krystallen anschiesst. Diese bilden an den Enden quer abgestumpfte Prismen, sind farb- und geruchlos, schmecken sauer, aber nicht süsslich, wie die entsprechende Aethylverbindung. Sie sind entzündlich, schwerer als Wasser, werden in der Luft wenig feucht, sind in kaltem Wasser leicht, in siedendem nach allen Verhältnissen löslich, wobei jedoch viel Weinsäure und Holz-

geist wieder gebildet werden. Auch in Wein- und Holzgeist sind sie löslich, aber wenig in Aether. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, sie schmelzen zuerst und geben dann Wasser, Holzgeist, essigsaures Methyloxyd und zuletzt ein schweres, braunes, noch nicht untersuchtes Liquidum, welches vielleicht brenztraubensaures Methyloxyd enthält. Zweifach weinsaures Methyloxyd krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung auch aus Wasser, wird aber eine solche Lösung anhaltend gekocht, so wird es vollständig zersetzt und in der Flüssigkeit bleibt nur Weinsäure. Die Verbindung löst Zink, Eisen und Zinn unter Wasserstoffentwicklung auf und bildet damit basische Doppelsalze. Nach G. Vary besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 36,94 | 10 | 37,03 |
| Wasserstoff | 4,88 | 16 | 4,83 |
| Sauerstoff | 58,18 | 12 | 58,14 |

das heisst aus

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1 Atom Methyloxyd | = | 2C + | 6H + | O |
| 1 Atom Wasser | = | | 2H + | O |
| 2 Atom Weinsäure | = | 8C + | 8H + | 10O |
| | = | 10C + | 16H + | 12C |

Sein Atomgewicht ist 2096,694; ohne Wasser ist es 1964,214. Es enthält 14,581 Methyloxyd, 80,003 Weinsäure und 5,416 Wasser.

Mit unorganischen Basen bildet es Doppelsalze, aber diejenigen Basen, die mit Weinsäure schwer lösliche saure Salze geben, zersetzen es dabei leicht und bilden Bitartrate, Daher bereitet man die Doppelsalze am besten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Salzen. Die Producte von der trocknen Destillation dieser Doppelsalze sind nicht untersucht.

*Weinsaures Methyloxyd-Kali*, $\dot{\mathrm{M}}\,\ddot{\mathrm{T}} + \dot{\mathrm{K}}\,\hat{\mathrm{T}}$, krystallisirt in farblosen rechtwinkligen Prismen, ist schon in kaltem Wasser leicht löslich, wird aber beim Sieden der Auflösung in zweifach-weinsaures Kali und Holzgeist zersetzt. In fast wasserfreiem Holz- und Wein-Geist ist es unlöslich. Es enthält 4,23 Procent Wasser.

*Weinsaure Methyloxyd-Baryterde*, $\dot{\mathrm{M}}\,\ddot{\mathrm{T}} + \dot{\mathrm{Ba}}\,\hat{\mathrm{T}} + \dot{\mathrm{H}}$,

wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt und freiwilliges Verdunsten der gesättigten Lösung in Prismen krystallisirt erhalten. Durch Abdampfen in der Wärme entsteht ein Syrup, der nicht krystallisirt. Beim Kochen der Lösung schlägt sich weinsaurer Baryt nieder. Es ist in beiden Alkoholarten unlöslich. Bei der trocknen Destillation gibt es bei ungefähr + 150° bis 160° eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine nicht untersuchte, krystallisirende Substanz absetzt, die mit oxalsaurem Methyloxyd keine Aehnlichkeit hat. **Dumas** und **Peligot** erhielten das weinsaure Doppelsalz durch Vermischen einer Lösung von Baryterde in Holzgeist mit einer Lösung von Weinsäure in demselben Lösungsmittel. Es fällt dann in gelatinösem Zustand nieder und kann mit Holzgeist ausgewaschen werden. In diesem Zustand wird es von Wasser zersetzt und hinterlässt körnigen, weinsauren Baryt. Es glückte ihnen nicht durch gleiche Behandlung mit Oxalsäure, Essigsäure und Benzoësäure Niederschläge hervorzubringen.

*Weinsaures Methyloxyd-Bleioxyd*, ist in Wasser sehr schwer löslich und fällt aus einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch Zumischung des sauren weinsauren Salzes. Der Niederschlag wird nach einiger Zeit krystallinisch.

*Weinsaures Methyloxyd-Silberoxyd* ist ein weisser, flockiger, in Wasser etwas löslicher Niederschlag.

*Traubensaures Methyloxyd* ist nicht in isolirter Form darstellbar, sondern nur in Verbindung mit wasserhaltiger Traubensäure und traubensauren Salzen. Es ist von **Guerin-Vary** entdeckt.

*Zweifach traubensaures Methyloxyd*, $\dot{M}\,\ddot{\bar{T}} + \dot{H}^2\,\ddot{\bar{T}}$, wird wie die Weinsäure-Verbindung erhalten, krystallisirt in rechtwinkligen Prismen, und enthält 1 Atom Wasser mehr als die letztere, der sie sonst sich ähnlich verhält. Die hauptsächlichste Abweichung davon besteht darin, dass sie mit Natron gesättigt werden kann, ohne dass sich zweifach traubensaures Natron bildet. Das Kalisalz krystallisirt in regelmässigen Prismen und gleicht in jeder Hinsicht dem Weinsäuredoppelsalz. Das *Barytsalz* krystallisirt in Prismen, deren einer Seitenwinkel 119° hat und die mit Winkeln von 130° und 87° gegen die Basis geneigt sind. Es enthält 4 Atome Krystallwasser, wovon 3 beim Verwittern wegge-

hen. Das nicht verwitterte Salz erweicht bei + 60°, und bei 100° sublimirt eine krystallinische Substanz davon ab, bei 105° schmilzt es und geräth bei 120° in's Sieden, bei 175° wird es gelb und bei 205° ist die Zersetzung in vollem Gang. Das verwitterte Salz gibt erst bei 130° ein Sublimat. Diese sublimirte Substanz ist dieselbe wie von dem weinsauren Salz. Das Barytdoppelsalz ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem. In concentrirtem Alkohol beiderlei Art ist es unlöslich.

*Benzoësaures Methyloxyd*, ${}^{2}_{6}\dot{M}\,{}^{14}_{10}\dddot{B}$, Benzoate de Methylène, entsteht, wenn 2 Th. Benzoësäure, 1 Th. wasserfreier Holzgeist und 2 Theile concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Man kann 2 bis 3 Mal neue Mengen von Holzgeist zum Rückstand in die Retorte giessen und wieder destilliren und dadurch neue Mengen von Aether erhalten. Das Destillat enthält den Aether in Holzgeist gelöst, der davon in einem offenen Gefässe abgedunstet wird; das Wasser wird nachher mit Chlorcalcium weggenommen und der Aether mit Bleioxyd destillirt. Was übergeht, ehe der Siedepunct + 198° erreicht hat, enthält Holzgeist und wird besonders aufgefangen; nachher kommt der reine Aether. Man erhält ihn auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem benzoësaurem Kali. Er ist ein farbloses, öliges Liquidum von angenehmem, aetherartigen Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 1,10 bei + 17°, und sein Siedepunct + 198°,5 bei 0m761 Druck. Sein spec. Gewicht in Gasform ist 4,717. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in den Alkoholarten und in Aether. Dumas und Peligot fanden ihn zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,4 | 16 | 71,0 |
| Wasserstoff | 6,2 | 16 | 5,8 |
| Sauerstoff | 22,4 | 4 | 23,2 |

Die Zusammenpaarung der Bestandtheile darin ist folgende:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Methyloxyd | = | 2C + 6H + O |
| 1 At. Benzoësäure | = | 14C + 10H + 3O |
| 1 At. benzoës. Methyloxyd | = | 16C + 16H + 4O |

In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| ½ Vol. Methyloxydgas | = | 0,80025 |
| ½ Vol. Benzoësäuregas | = | 3,94875 |
| Verb. zu 1 Vol. benzoës. Methyloxyd | = | 4,74900 |

was mit dem Wägungsversuch nahe übereinstimmt. Sein Atomgewicht ist 1724,35, er enthält 16,85 Methyloxyd und 83,15 Benzoësäure.

*Talgsaures Methyloxyd*, von Lassaigne entdeckt, wird erhalten, wenn man 1 Th. Talgsäure, 2 Theile Schwefelsäure und 2. Th. Holzgeist 30 bis 40 Minuten lang zusammen kocht, wobei es sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet. Nach dem Erkalten bildet es eine schwach gelbliche, halb durchsichtige, krystallinische Masse; es schmilzt bei + 85°, ist leichter als das Wasser und darin nicht löslich. Von Alkali wird es zersetzt. Es ist nicht analysirt, besteht aber wahrscheinlich aus 2 Atomen Methyloxyd und 1 Atom Talgsäure.

*Margarinsaures Methyloxyd*, ist fest krystallinisch, gleich vollkommen der früher beschriebenen Aethylverbindung, und wird wie das vorhergehende hervorgebracht. Eben so die folgenden:

*Oelsaures Methyloxyd*, ist liquid, ölartig, und gleicht ganz der Aethylverbindung. Es hat 0,879 spec. Gewicht bei + 18°. Mit einer Lösung von Quecksilber in Salpetersäure übergossen, wird es nach einigen Stunden in die folgende Verbindung verwandelt:

*Elaïdinsaures Methyloxyd*, ist flüssig, wie die Aethylverbindung. Es hat 0,872 spec. Gewicht bei + 18°, und besteht nach der Analyse aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 76,51 | 37 | 76,90 |
| Wasserstoff | 12,40 | 72 | 12,22 |
| Sauerstoff | 11,09 | 4 | 10,88 |

Es besteht aus

$$1 \text{ At. Elaïdinsäure} = 35C + 66H + 3O$$
$$1 \text{ At. Methyloxyd} = 2C + 6H + O$$
$$= 37C + 72H + 4O$$

Die drei letzten Verbindungen sind von Laurent beschrieben.

*Schleimsaures Methyloxyd*, ${}^{2}_{6}\dot{M}\,{}^{6}_{8}\ddddot{M}n$, ist von Malaguti

entdeckt und beschrieben worden. Es wird ganz auf dieselbe Art, wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten, nur dass man Holzgeist statt Weingeist anwendet. Es ist farblos, fest, krystallisirt und nicht flüchtig. Es krystallisirt sowohl aus Wasser als aus Alkohol beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung oder beim Verdunsten derselben. Die Krystalle sind nicht leicht regelmässig zu erhalten, scheinen aber flache sechsseitige Prismen mit rhombischer Basis zu sein. Die aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol sich absetzenden Krystalle haben dieselbe Abweichung von denen aus Wasser, deren bei der Aethylverbindung erwähnt wurde und scheinen auf ungleiche Modificationen der darin enthaltenen Säure zu deuten. Die Krystalle aus Wasser haben 1,53 spec. Gewicht, die aus Alkohol nur 1,48. In siedendem Wasser ist die Verbindung leicht löslich, braucht aber 210 Theile siedenden Alkohols von 0,814 spec. Gewicht, und setzt sich beim Erkalten fast ganz wieder ab. Sie schmilzt nicht in der Wärme, und fängt erst bei + 163° an zersetzt zu werden, ohne zu schmelzen, schwärzt sich dabei und gibt ein schwarzes Oel. Bei + 173° geräth die Masse in Fluss, bläht sich auf und gibt brennbare Gase. Nach Malaguti's Analyse besteht dieser Aether aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40,7 | 8 | 40,798 |
| Wasserstoff | 5,9 | 14 | 5,828 |
| Sauerstoff | 53,4 | 8 | 53,374 |

Zusammengepaart zu:

1 At. Methyloxyd = 2C + 6H + O
1 At. Schleimsäure = 6C + 8H + 7O
1 At. schleims. Methyloxyd = 8C + 14H + 8O

Er unterscheidet sich also in seiner Zusammensetzung nur um 2 Atome Wasserstoff vom ameisensauren Methyloxyd zu 2 Atomen genommen. Sein Atomgewicht ist 1498,46; er enthält 20,2 Methyloxyd und 79,8 Schleimsäure.

*Korksaures Methyloxyd*, $\dot{M}$ $\overset{\cdots}{\text{Su}}$ [8/12], wird, nach Laurent, auf dieselbe Art, wie die entsprechende Aethylverbindung hervorgebracht, der sie ausserdem im Ansehen und übrigen Eigenschaften so sehr gleicht, dass sie nur schwierig von einander zu unterscheiden sind. Spec. Gewicht = 1,014 bei + 18°.

*Zweifach*

*Zweifach-cyanursaures Methyloxyd*, wird gebildet, nach **Richardson**, wenn man die Dämpfe von der Destillation der Cyanursäure in wasserfreien Holzgeist leitet. Nach einer Weile setzt sich die Verbindung in langen, farblosen Krystallnadeln ab. Sie reagirt durchaus nicht sauer, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, und mehr in der Wärme als kalt. Bei der trocknen Destillation sublimirt sich ein Theil unverändert, ein anderer zersetzt sich mit Hinterlassung von Cyanursäure und Bildung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffgas. Von Kalihydrat wird sie im Kochen zersetzt und gibt Holzalkohol und cyanursaures Kali. Nach der Analyse von **Richardson** besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 30,634 | 6 | 30,830 |
| Wasserstoff | 5,613 | 12 | 5,033 |
| Stickstoff | 23,650 | 4 | 23,801 |
| Sauerstoff | 40,603 | 6 | 40,336 |

Die Bestandtheile können auf folgende Weise zusammengepaart werden:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. Methyloxyd | = | 2C + 6H + O |
| 1 At. Wasser | = | 2H + O |
| 2 At. Cyanursäure | = | 4C + 4H + 4O + 4N |
| | = | 6C + 12H + 6O + 4N |

*Methyloxyd-Sulfocarbonat*, $^{2}_{6}\dot{M}\,\ddot{C} + \dot{H}\,\ddot{C}$, und dessen Doppelsalze, $\dot{M}\,\ddot{C} + \dot{R}\,\ddot{C}$, entstehen auf ganz analoge Weise wie bei den Aethylverbindungen angegeben wurde. Man löst Schwefelkohlenstoff in Holzgeist und setzt Kalihydrat hinzu, jedoch ohne dass dieses vorherrscht; hierdurch entsteht Methyloxyd-Kali-Sulfocarbonnat in der Auflösung. Diese Verbindungen sind indessen von **Dumas** und **Peligot** nur angedeutet und nicht näher studirt worden.

*Methylchlorür*, $^{2}_{6}M\,Cl$ Chlorohydrate de Methylène. Man erhält es, wenn 1 Theil Holzgeist, 2 Theile Chlornatrium und 3 Theile concentrirter Schwefelsäure zusammen destillirt werden. Auch erhält man es durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Chlornatrium. Es ist gasförmig und kann über Wasser aufgefangen werden, das zwar etwas davon absorbirt, es zugleich aber von Holzgeist, Salzsäure und schwefliger Säure reinigt. Dieses

Gas lässt sich nicht bei — 18° condensiren; es ist farblos, riecht aetherartig, hat 1,731 spec. Gewicht, ist entzündbar und verbrennt mit leuchtender, grün gesäumter Flamme. Wasser löst davon sein 2,8 faches Volumen auf, bekommt dadurch einen aetherartigen Geruch und süsslichen Geschmack, röthet aber nicht Lackmus und fällt nicht salpetersaures Silber. Diese Verbindung besteht aus

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 2 | 24,17 |
| Wasserstoff | 6 | 5,92 |
| Chlor | 2 | 69,91 |

In Gasform besteht sie aus

| | |
|---|---|
| ½ Volum Methylgas | = 0,5246 |
| ½ Volum Chlorgas | = 1,2202 |
| Ohne Condens. verbund. zu 1 Vol. Methylchlorür | = 1,7448, |

was mit der Wägung nahe übereinstimmt. Sein Atomgewicht ist 633,2.

Dumas und Peligot fanden, dass dieses Gas beim Hindurchleiten durch ein erhitztes Porzellanrohr unverändert bleibt, bis das Rohr glüht, wo dann Salzsäure und eine brennbare Gasart entsteht, die sich über Wasser aufsammeln lässt, angezündet mit gelber Flamme brennt, und erst mit Hülfe des Lichts von Chlor condensirt wird. Nach ihrer Theorie von der Zusammensetzung des Methylchlorürs besteht dasselbe aus 1 At. Chlorwasserstoff und 1 At. Methylène = $C^2H^4$. Von der Hitze wird es zersetzt und die Bestandtheile von einander getrennt, das Methylène also in Freiheit gesetzt und in Gasform erhalten. Wiewohl also die Existenz dieses gasförmigen Methylèns grosses Interesse erregen musste, so haben sie es doch nicht zum Gegenstand einer weiteren Untersuchung gemacht; sie fanden nur, dass es beim Verbrennen ungefähr 1½ Vol. Sauerstoffgas aufnahm und ungefähr ein gleiches Vol. Kohlensäuregas gab. Wir werden weiter unten bei den Gasen, die durch trockne Destillation der Steinkohlen erzeugt werden, ein Gas kennen lernen, das wirklich auf jedes Volumen 2 Vol. Kohlenstoff und 4 Vol. Wasserstoff enthält und ein doppelt so grosses specif. Gewicht als das ölbildende Gas hat. Wahrscheinlich ist dieses Gas auch hier hervorgebracht; da man aber in dem Porzellanrohr viel Kohle abgesetzt findet, so ist ein grosser

Theil des Gases in $CH^4$ übergegangen, oder es enthält vielleicht sogar reines Wasserstoffgas. Was übrigens die Existenz eines solchen Methylèns betrifft, so ist es der Grundpfeiler für Dumas's Theorie von diesen Aetherarten. Für die Ansicht, nach der wir die Erscheinungen erklären, ist seine Existenz oder Nichtexistenz vollkommen gleichgültig.

*Methylbromür*, ist bis jetzt noch nicht untersucht.

*Methyljodür*, $^{4}_{6}M\,I$, Hydriodate de Methylène. Man erhält es auf folgende Art: 8 Th. Jod werden in 12 Th. wasserfreiem Holzgeist gelöst und die Lösung in eine tubulirte Retorte mit anlutirter Vorlage, die stark abgekühlt wird, gegossen. Durch den Tubulus gibt man nun ein kleines Stück Phosphor hinzu und verschliesst die Oeffnung. Der Phosphor löst sich unter Wärmeentwickelung auf, so dass die Masse in's Sieden geräth. Wenn dies vorüber ist, gibt man von Neuem Phosphor hinzu, bis man zuletzt 1 Th. Phosphor zugesetzt hat. Wenn die Masse nach dem Zusatz der letzten Portion zu kochen aufgehört hat, destillirt man sie, so lange man noch eine aetherartige Flüssigkeit übergehen sieht. Bei dieser Operation verbindet sich der Phosphor mit dem Sauerstoff des Holzgeistes und es entsteht 1 Doppelatom Jodwasserstoffsäure und 1 At. Methyljodür. Das letztere ist in dem Destillat in Holzgeist aufgelöst enthalten. Von Wasser wird es daraus als ein öliges Liquidum abgeschieden. Es wird nochmals im Wasserbade über Chlorcalcium und über einen grossen Ueberschuss von fein geriebenem Bleioxyd umdestillirt. Das Methyljodür ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geschmack und Geruch, hat 2,237 specif. Gewicht bei + 22° und kocht zwischen + 40 und 50°. Das specif. Gewicht seines Gases ist 4,883. Es brennt schwer und mit Entwickelung von violetten Dämpfen. Es ist zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 9,0 | 2 | 8,65 |
| Wasserstoff | 2,2 | 6 | 2,12 |
| Jod | 88,0 | 2 | 89,23 |

In Gasform besteht es aus

$\frac{1}{2}$ Vol. Methylgas = 0,5246
$\frac{1}{2}$ Vol. Jodgas = 4,3578

Ohne Condens. verbund. zu 1 Vol. Methyljodür = 4,8824

Sein Atomgewicht ist 1770,05. Was nach seiner Bereitung in der Retorte zurückbleibt, soll, nach Dumas und Peligot, ausser Jodwasserstoffsäure, phosphoriger Säure und Phosphorsäure, eine Portion zweifach-phosphorsaures Methyloxyd enthalten.

*Methylfluorür*, ${}^{2}_{6}M F$, Hydrofluate de Methylène, entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Fluorkalium. Die Operation ist ganz gut in Glasgefässen ausführbar, die davon nicht angegriffen werden. Das Fluorür entwickelt sich als Gas und wird über Wasser aufgefangen. Es hat einen angenehmen, ätherartigen Geruch, 1,186 specif. Gewicht *), ist entzündbar und verbrennt mit blauer Flamme und Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure. Wasser absorbirt sein 1½faches Volum von diesem Gas. Es besteht aus 46,449 Methyl und 53,551 Fluor.

*Methylcyanür*, ${}^{2}_{6}M\,Cy$, Hydrocyanate de Methylène, wird durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit wasserfreiem Cyankalium erhalten. Das Product ist liquid, aber nicht weiter beschrieben.

Das Methylcyanür kann sich mit anderen Cyanverbindungen und mit Salzen vereinigen. Zwei solcher Verbindungen sind von Gregory entdeckt und beschrieben worden.

Wenn man in einer concentrirten Lösung von Kaliumeisencyanür schwefelsaures Methyloxyd-Kali auflöst, oder die Auflösung des letzteren der ersteren zumischt und abdampft, so krystallisirt zuerst eine bedeutende Quantität eines gelben Salzes aus; wenn von diesem nichts mehr erhalten und die Flüssigkeit eingetrocknet und mit Alkohol ausgekocht wird, so löst dieser ein farbloses Salz auf; diese beiden Salze enthalten Methylcyanür. Die Flüssigkeit wird durch diese Zersetzung alkalisch.

*Das gelbe Salz*, ${}^{2}_{6}M\,Cy + 3Fe\,Cy + 4K\,Cy + 8\dot{H}$, kry-

*) Wenn dieses specif. Gewicht einigermasen genau ist, so lässt sich daraus das specif. Gewicht des gasförmigen Fluors berechnen, in der wahrscheinlichen Voraussetzung, dass das Fluorür aus gleichen Volumen Fluor und Methyl ohne Condensation bestehe. Zieht man dann ab von

| | |
|---|---|
| 2 Volumen Methylfluorür | = 2,3720 |
| 1 Volum Methylgas | = 1,0492 |
| so bleibt 1 Volum Fluorgas | = 1,3228 |

stallisirt in blassgelben, quadratischen Tafeln, zum Verwechseln ähnlich dem Blutlaugensalze. Es ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol von 0,845 spec. Gewicht, verliert in der Wärme Krystallwasser und wird undurchsichtig. Sein Wassergehalt beträgt 13,5 Proc. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt und entwickelt ein knoblauchartig riechendes Gas. Die Zusammensetzung dieses Salzes wird durch die obige Formel ausgedrückt; es scheint ein Doppelsalz von 1 Atom Methyl-Eisencyanür mit 2 Atomen Kalium-Eisencyanür $(M\,Cy + Fe\,Cy) + 2\,(Fe\,Cy + 2K\,Cy)$ zu sein.

*Das weisse Salz* setzt sich beim Erkalten des Alkohols krystallinisch ab, es sieht dem schwefelsauren Methyloxyd-Kali sehr ähnlich, und enthält kein Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt es einen nach Aether und Knoblauch riechenden Dampf, bläht sich auf und hinterlässt zuletzt farbloses zweifach-schwefelsaures Kali. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Cyanwasserstoffsäure. Nach Gregory's Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Schwefelsäure | 53,120 | 6 | 53,810 |
| Kali | 31,714 | 3 | 31,714 |
| Kohlenstoff | 7,190 | 8 | 8,130 |
| Wasserstoff | 1,670 | 12 | 1,330 |
| Sauerstoff u. Stickstoff (Verlust) | 6,306 | | 5,016 |

Die Bestandtheile scheinen darin auf folgende Weise zusammengepaart zu sein:

3 At. zweifach schwefelsaures Kali $= 3\dot{K} + 6\dddot{S}$
1 At. Methyloxyd $= 2C + 6H + O$
1 At. Methylcyanür $= 6C + 6H + 4N$

$$3\dot{K} + 6\dddot{S} + 8C + 12H + O + 4N$$

Es wäre dann als eine Verbindung von 1 Atom basischem Methylcyanür und 3 Atomen Kali-Bisulfat zu betrachten $= (M\,Cy + \dot{M}) + 3\dot{K}\,\dddot{S}^2$, worin die Methylverbindung des ersten Gliedes das Kali ersetzt hat, welches bei der Bildung des Salzes frei geworden ist. In jeder Hinsicht ist diese Verbindung von ungewöhnlicher Art. Nach Gregory werden 2 Atome Kaliumeisencyanür von 3 Atomen schwefelsaurem

Methyloxyd-Kali zu 1 Atom von jedem Salz zersetzt, wobei 2 Atome Kali frei werden.

*Schwefelmethyl*, ${}^{2}_{6}\acute{M}$, entsteht durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium. Es ist ein ölartiges, knoblauchartig stinkendes Liquidum, dessen Geruch an Allem, was es berührt, stark haftet. Es ist schwerer als Wasser, aber weiter nicht untersucht.

*Methyl-Sulfhydrat*, $\acute{M}\acute{H}$, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, wird ganz analog der entsprechenden Aethylverbindung erhalten. Es ist zuerst von Dumas und Peligot angedeutet, und nachher von Gregory dargestellt worden. Man destillirt das schwefelsaure Methyloxyd-Kali oder das Kalksalz mit einem Sulfhydrat, indem man eine schwache Lösung von Kalihydrat in die Vorlage vorschlägt und dieselbe so kalt wie möglich hält. Die übergehende Flüssigkeit vermischt sich nicht mit der Lauge; man trennt sie davon und destillirt sie über Chlorcalcium. Es riecht wie die Aethylverbindung, aber noch unangenehmer. Es ist sehr flüchtig und siedet schon bei + 21°. In einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd bildet es einen gelben Niederschlag. Es vereinigt sich mit grosser Begierde mit Quecksilberoxyd, und bildet damit Wasser und Schwefelmethyl-Schwefelquecksilber. Dieses ist ein farbloses Salz, löslich in Alkohol und aus der im Kochen gesättigten Lösung beim Erkalten in weissen, glänzenden, bei + 100° nicht schmelzbaren Blättern krystallisirend.

## Einwirkung von Chlor auf Holzgeist und Methylverbindungen.

*Holzgeist mit Chlor.* Der Holzgeist ahmt auch in diesem Verhalten den Weingeist nach, nur entstehen durch die andere Zusammensetzung auch anders zusammengesetzte, wiewohl analoge Producte. Dumas und Peligot geben an, dass Chlorgas nur langsam und schwer auf Holzgeist wirke, so dass es schwer sei, ihn damit zu sättigen; Kane dagegen, der das Verhalten näher studirt hat, gibt an, dass die gegenseitige Einwirkung so heftig sei, dass man nur

schwierig Explosionen vermeiden könne, dass bei gleichzeitiger Einwirkung von Licht jede eintretende Blase von Chlorgas eine Entzündung bewirke, und dass, wenn das Gas durch die Flüssigkeit hindurch über dieselbe gelange, es die darüber befindlichen Dämpfe mit Knall entzünde, was jedoch nur im Anfange der Operation geschehe. Kane verfuhr auf folgende Weise: Der Holzgeist wurde in einen, mit einem undurchsichtigen Ueberzug umgebenen Glasballon gegossen, und das Chlorgas zur Austrocknung durch ein Gefäss mit concentrirter Schwefelsäure geleitet. Dieses Gefäss hatte eine Art Sicherheitsrohr, ein an beiden Enden offenes Rohr welches die Oberfläche der Säure berührte, und von dem Ballon wurde das Salzsäuregas in Wasser geleitet. Wenn eine Explosion statt fand, was zu Anfang mitunter geschah, so wurde nachher Luft durch das Sicherheitsrohr eingesogen, und dadurch die Resorption des salzsäurehaltigen Wassers in den Ballon verhindert. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Menge Chlor aufgenommen hat, hört die Gefahr vor Explosionen auf und der Ballon muss zur Austreibung der Salzsäure erwärmt werden, die sich sonst in der Flüssigkeit concentrirt. Wenn kein Chlorgas mehr aufgenommen wird, hat man in dem Ballon zwei Flüssigkeitsschichten, eine wässrige, stark saure, oben schwimmende, und eine andere ölartige, schwere und etwas gefärbte. Diese entspricht nun dem von dem Weinalkohol gebildeten Chloral. Sie hat einen scharfen, beissenden Geschmack, scheint so schwer wie Schwefelsäure zu sein, hat einen hohen Siedepunct, lässt sich aber mit Wasser überdestilliren, wobei sie von Salzsäure etwas sauer wird und in der Retorte ein dunkelfarbiger Rückstand bleibt. Mit Kalihydrat behandelt, bildet sie ameisensaures Kali und ein in der Flüssigkeit unlösliches, ölartiges Product, einigermassen, jedoch nicht in jeder Hinsicht ähnlich dem Formylsuperchlorid. Durch die Analyse fand es Kane zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 21,94 | 6 | 22,80 |
| Wasserstoff | 1,34 | 4 | 1,24 |
| Sauerstoff | 10,82 | 2 | 9,89 |
| Chlor | 66,00 | 6 | 66,17 |

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des

Chlorals $= C^4 H^2 O^2 Cl^6$, so sieht man, dass sie 2CH, das heisst 1 At. Formyl, mehr enthält, als das Chloral. Dies gibt Anlass auf eine gleichartige Zusammensetzung zu schliessen, mit dem Unterschiede, dass die Verbindung, die im Chloral 1 At. Formyl enthält, hier 2 At. enthält. Wenn diese Beurtheilung der Zusammensetzung richtig ist, was immer schwer zu entscheiden bleibt, so besteht sie aus einem Chlorid, das entweder 2 Atome Formyl mit 1 Doppelatom Chlor, oder was wahrscheinlicher sein könnte, 1 Atom vom Bernsteinsäure-Radical (Succinyl) mit 1 Doppelatom Chlor und 2 At. Chlorkohlenoxyd enthält, nach folgendem Schema:

| | |
|---|---|
| 1 At. Succinyl-Chlorid | $= 4C + 4H + 2Cl$ |
| 2 At. Chlorkohlenoxyd | $= 2C + 4Cl + 2O$ |
| | $= 6C + 4H + 6Cl + 2O$ |

und wird sie mit Kalihydrat behandelt, so entsteht 1 Atom ameisensaures Kali und 1 Atom Succinyl-Superchlorid $= C^4 H^4 + 3\overline{Cl}$, welches jedoch auch ein damit isomerisches Formyl-Sesquichlorid $= 2\,{}^{2}_{2}F + 3\overline{Cl}$, sein kann. Indessen erinnere ich, das dies nur als eine Wahrscheinlichkeit, und nicht als eine ausgemachte Sache zu betrachten ist.

Kane hat von der Zusammensetzung eine andere Vorstellung, die jedoch auch nur Vermuthung und, wie mir *scheint* viel weniger wahrscheinlich ist.

| | |
|---|---|
| 1½ At. Formylsuperchlorid | $= 3C + 3H + 6Cl$ |
| 1½ At. formylige Säure | $= 3C + 3H + 3O$ |
| | $= 6C + 6H + 6Cl + 3O$ |
| wovon 1 At. Wasser abgegangen | $2H + O$ |
| bleibt | $= 6C + 4H + 6Cl + 2O$ |

Diese Methode, Vorstellungen von Zusammensetzungsarten durch Subtraction von Wasser, Kohlensäure u. s. w. zu geben, ist von Mitscherlich versucht worden. Als bildlich zur Erleichterung des Gedächtnisses ist sie zuweilen zulässig, als Erklärung aber niemals annehmbar, da man ausmitteln muss, was eine Verbindung ist, nicht, was sie sein könnte, wenn sie die Bestandtheile von 1 Atom Wasser oder 1 Atom Kohlensäure mehr enthielte, als sie wirklich enthält.

*Essigsaures Methyloxyd mit Chlor.* Die Einwirkung von Chlor auf essigsaures Methyloxyd ist von Laurent un-

tersucht worden. Er leitete das Chlorgas in die Flüssigkeit, anfangs langsam, und hernach rascher, bis das Chlor kein Salzsäuregas mehr daraus entband. Er bemerkte dabei, dass gegen das Ende die Chlorgasblasen, obgleich durch die Vereinigung keine Wärme entwickelt wurde, beim Eintreten in die Flüssigkeit im Dunkeln leuchteten. Das Resultat scheint eine gemengte Flüssigkeit gewesen zu sein. Bei der Destillation gab sie zuerst ein aus zwei nicht vermischbaren Flüssigkeiten bestehendes Destillat, welche nicht weiter untersucht wurden. Was nachher kam und sich nicht in zwei Schichten trennte, wurde wiederholt destillirt, indem der flüchtigere Theil besonders aufgefangen und abgeschieden wurde, bis endlich die Flüssigkeit einen fixen Siedepunct angenommen hatte. Die so erhaltene Flüssigkeit ist farblos, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Ihr Siedepunct ist ungefähr + 145°, sie destillirt unverändert über; sie ist löslich in Alkohol und Aether. Nach Laurent's Analyse besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 20,5 | 6 | 21,593 |
| Wasserstoff | 1,7 | 6 | 1,762 |
| Sauerstoff | 15,7 | 3 | 14,124 |
| Chlor | 62,1 | 6 | 62,521 |

Die Rechnung und das Resultat der Analyse stimmen nicht gut, besonders in dem Kohlenstoffgehalt. Laurent berechnet 4 Atome Sauerstoff, wobei er jedoch 2½ Procent Chlor zu viel und 2½ Procent Sauerstoff zu wenig bekam, und wobei es nicht möglich ist, ein Zusammensetzungsverhältniss aufzustellen, welches Wahrscheinlichkeit für sich hat. Nach der hier mitgetheilten Berechnung kann die Verbindung zusammengesetzt sein aus:

1 At. Ameisensäure $= 2C + 2H + 3O$

1 At. Formyl-Sesquichlorid *) $= 4C + 4H + 6Cl$

$6C + 6H + 3O + 6Cl$

In diesem Falle hätten wir hier eine Verbindungsweise, analog den Verbindungen der Wolframsäure und Chromsäure mit den Superchloriden ihrer Radicale, wiewohl in

*) Als $2\overset{2}{_2}F + 3Cl$ betrachtet kann es auch Succinylsuperchlorid sein, welche beide gleiche Zusammensetzung haben.

diesen nur 1 Atom Superchlorid mit 2 Atomen Säure verbunden enthalten ist. Jedenfalls kann jedoch diese Darstellung für nichts mehr als für eine wahrscheinliche Vermuthung gehalten werden.

Wird die eben beschriebene Chlorverbindung mit Kalihydrat behandelt, so wird sie leicht zersetzt, wird braun und entwickelt einen die Augen reizenden und süsslich schmeckenden Dampf. Ein ölartiger Körper von anderer Natur widersteht der Einwirkung des Kalis und in der Flüssigkeit findet man Chlorcalcium und ameisensaures Kali aufgelöst. Der neu gebildete ölige Körper ist farblos, schwerer als Wasser und unverändert destillirbar. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, durch Kalihydrat nicht zersetzbar. Nach Laurent's Analyse besteht er aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 25,9 | 2 | 25,14 |
| Wasserstoff | 2,9 | 2 | 2,05 |
| Chlor | 71,2 | 2 | 72,81 |

Wenn diese Analyse richtig ist, so ist diese Verbindung gerade das Formylchlorid, $C^2 H^2 + 2Cl$, welches in dem Chloral mit 2 Atomen Chlorkohlenoxyd verbunden enthalten ist. Laurent hat darüber ganz andere Ansichten, die ich übergehen zu können glaube. Die Bildung dieses Körpers aus der vorhergehenden Flüssigkeit durch Kalihydrat gestattet keine einfache Erklärung, so lange man nicht einsieht, wozu der Sauerstoff verwendet wird, den das Chlordoppelatom aus 1 Atom Kali frei macht, und wodurch aus der Ameisensäure Oxalsäure gebildet werden musste.

## Holzgeist mit Körpern, die leicht Sauerstoff abgeben.

Die Producte von der Zersetzung des Holzgeistes mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd sind von Kane untersucht worden. Die Einwirkung ist äusserst heftig. Am besten bewerkstelligt man die Operation auf folgende Weise: 2 Unzen Holzgeist werden in eine geräumige Retorte auf 2 Unzen fein geriebenen Braunstein gegossen, und dann 2 Unzen Schwefelsäure hinzugegeben, die zuvor mit 2 Unzen Wasser verdünnt worden und wieder erkaltet ist. Die Masse

wird wohl umgeschüttelt und dann im Wasserbade sehr gelinde erwärmt; so bald sie zu schäumen beginnt, wird das Feuer weggenommen, worauf das Kochen lange von selbst fortfährt. Wenn es nachlässt, legt man wieder Feuer unter, und wenn das Wasserbad siedet und nichts mehr übergeht, wird die Retorte herausgenommen und die Vorlage gewechselt. Hierauf wird die Destillation im Sandbad fortgesetzt, wobei viel Ameisensäure erhalten wird. Das erste Destillat ist ein Gemenge von mehreren Flüssigkeiten von ungleicher Flüchtigkeit. Es wird umdestillirt, wobei es bei + 40° zu kochen anfängt. Man fängt besonders auf, was während des Steigens des Siedepunctes bis zu + 60° übergeht; was nachher kommt, wird in einer anderen Vorlage aufgesammelt.

Die erste Flüssigkeit enthält viel Aldehyd, gemischt mit einer Aetherart, die von Kane *Formal* genannt worden ist. Wie er den Aldehyd abscheidet und wie überhaupt diese Aetherart gereinigt wird, hat Kane noch nicht angegeben. Von Holzgeist scheidet man sie durch Chlorcalcium. Das Formal ist eine farblose Flüssigkeit von einem durchdringenden, aromatischen Geruch, es siedet bei + 38°, und sein Gas hat 2,408 spec. Gewicht. Mit Wasser lässt es sich nach allen Verhältnissen mischen; von Chlorcalcium wird daraus der grösste Theil wieder abgeschieden. Nach Kane besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,85 | 8 | 45,77 |
| Wasserstoff | 9,28 | 20 | 9,34 |
| Sauerstoff | 44,90 | 6 | 44,89 |

Diese Analyse ist von Dumas wiederholt und bestätigt worden. Das spec. Gewicht in Gasform fand er in einem Versuch 2,50, in einem anderen 2,53. Er nennt diese Verbindung *Formomethylal.*

Die Bestandtheile können darin auf folgende Weise zusammengepaart angenommen werden:

| | |
|---|---|
| 3 At. Methyloxyd | $= 6C + 18H + 3O$ |
| 1 At. Ameisensäure | $= 2C + 2H + 3O$ |
| 1 At. Formal | $= 8C + 20H + 6O$ |

Gleich wie das Acetal aus 3 At. Methyloxyd und 1 At.

Essigsäure besteht, so besteht also das Formal aus 3 Atomen Methyloxyd und 1 Atom Ameisensäure. In Gasform besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. Methyloxyd | = | 1,6005 |
| ½ Vol. Ameisensäure | = | 0,8551 |
| 1 Vol. Formal | = | 2,4556 |

das heisst 3 Vol. Methyloxyd und 1 Vol. Ameisensäure, condensirt von 4 zu 3 Volumen. Die Bestandtheile sind also hierin einer grösseren Verdichtung unterworfen, als es in dem neutralen ameisensauren Methyloxyd der Fall ist, was wohl die Vermuthung veranlassen könnte, dass sie darin, so wie auch in dem Acetal, nicht auf die Weise zusammengepaart enthalten sind, wie wir nun angenommen haben. Betrachtet man dagegen das Formal als bestehend aus:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. Aethylgas | = | 4,0592 |
| 3 Vol. Sauerstoffgas | = | 3,3078 |
| Condens. zu 3 Vol. Formal | = | 7,3670 |

so wiegt 1 Vol. $\frac{7,3670}{3} = 2,4556$, und es wäre $\frac{4}{10}\ddot{A}e$, das heisst das dritte Oxyd des Aethyls. Diese Ansicht würde eine noch grössere Wahrscheinlichkeit haben, wenn die Zusammensetzung des Acetals eine ähnliche Erklärung zuliesse. Kane stellt eine andere Alternative auf, dass nämlich das Formal bestehen könnte aus:

| | |
|---|---|
| 1 At. Methyloxyd | $= 2C + 6H + O$ |
| 1 At. wasserhalt. unterformyliger Säure | $= 2C + 4H + 2O$ |
| | $= 4C + 10H + 3O$ |

Diese wasserhaltige unterformylige Säure wäre dann ein Körper, der sich zur Ameisensäure verhielte, wie der Aldehyd zur Essigsäure. Das Vorhandensein eines solchen Körpers ist ganz möglich, aber noch unbekannt.

Das weniger flüchtige Destillat, das bei der Zersetzung des Holzgeistes mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, ist eine spiritusartige Flüssigkeit, die Liebig schon vor Kane untersucht und analysirt hat, in der Meinung, dass sie Holzgeist sei. Kane's Analyse stimmte nun mit der von Liebig gegebenen ziemlich nahe überein. Kane hat noch nichts über die Art der Reinigung dieser Flüssigkeit von Holzspiritus, und anderen möglichen Beimischungen angegeben. Liebig gibt davon an, dass sie ein farbloses

dünnes Liquidum von einem sehr durchdringenden Aethergeruch und pfefferartigen Geschmack sei, 0,864. spec. Gewicht bei + 18° habe und bei + 60° koche. Sie löst Chlorcalcium auf, welches eingemengtes Brandöl davon abscheidet. Nach den Analysen ist sie zusammengesetzt aus.

| | Gefunden. I. | K. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,75 | 54,88 | 4 | 53,795 |
| Wasserstoff | 10,75 | 11,27 | 10 | 11,015 |
| Sauerstoff | 34,50 | 33,85 | 2 | 35,188 |

Es wäre dies also die zweite Oxydationsstufe des Aethyls $= {}_{10}^{4}\text{Äe}$. Nichts wäre schöner, als auf diese Weise durch Oxydation des Holzgeistes 2 Superoxyde des Aethyls hervorgebracht zu haben; allein dies ist keineswegs wahrscheinlich. Kane nahm das spec. Gewicht von dem Gas dieser Flüssigkeit und fand es = 1,824. Es ist leicht zu berechnen, was es wiegen müsste, im Falle es jene Zusammensetzung hätte, und dies ist 1,5661 oder doppelt so viel, wenn sich die Bestandtheile so condensirt hätten, dass sein Volum 1 Volum Sauerstoffgas enthielte. Dieses specifische Gewicht gibt jedoch wahrscheinlich Licht über das Verhältniss. Liebig, damals unbekannt mit dem Umstand, dass der Holzspiritus mit einer so grossen Menge von essigsaurem Methyloxyd vermischt ist, hatte zur Analyse einen mit letzterem vermischten Holzspiritus, und Kane hatte dasselbe Gemenge und vielleicht zugleich noch mit einer Portion Formal darin. Bei dem Versuche, das spec. Gewicht in Gasform zu bestimmen, bleibt zuletzt bei dem Verschliessen der Glaskugel ein Gemenge von Holzgeist und der beigemengten Aetherart zurück und erhöht das spec. Gewicht von 1,60, welches das des Holzgeistes ist, zu einem höheren, abhängig von der Grösse der Beimengung. Ich halte daher diese letztere Flüssigkeit für nichts Anderes, als ein Gemenge von Holzspiritus mit einer von diesen Aetherarten, wahrscheinlich hauptsächlich mit essigsaurem Methyloxyd. Daher auch das sehr abweichende Resultat der Analysen.

Dumas und Peligot geben an, dass Holzgeist, mit einer Lösung von unterchlorigsaurer Kalkerde destillirt, (1 Unze Holzgeist zu der Lösung, die von 1 Pfd. gutem Chlorkalk erhalten wird), Formylsuperchlorid bildet, das jedoch

Essigsäure besteht, so besteht also das Formal aus 3 [illegible] men Methyloxyd und 1 Atom Ameisensäure. In Ga[illegible] besteht es aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. Methyloxyd | = | 1,6005 |
| ½ Vol. Ameisensäure | = | 0,8551 |
| 1 Vol. Formal | = | 2,4556 |

das heisst 3 Vol. Methyloxyd und 1 Vol. Ameisensäure [illegible] densirt von 4 zu 3 Volumen. Die Bestandtheile sin[illegible] hierin einer grösseren Verdichtung unterworfen, als [illegible] dem neutralen ameisensauren Methyloxyd der Fall ist, [illegible] wohl die Vermuthung veranlassen könnte, dass sie [illegible] so wie auch in dem Acetal, nicht auf die Weise zusam[illegible] gesetzt enthalten sind, wie wir nun angenommen [illegible] Betrachtet man dagegen das Formal als bestehend au[illegible]

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. Aethylgas | = | [illegible] |
| 3 Vol. Sauerstoffgas | = | [illegible] |
| Condens. zu 3 Vol. Formal | = | [illegible] |

so wiegt 1 Vol. [illegible] = [illegible] und es wäre [illegible] das dritte Oxyd des Aethyls. Diese Ansicht [illegible] noch grössere Wahrscheinlichkeit haben, wenn [illegible]

[illegible]

ünnes Liquidum von einem sehr durchdringenden Aether-
geruch und pfefferartigen Geschmack sei, 0,864 spec. Ge-
wicht bei + 18° habe und bei + 60° koche. Sie löst Chlor-
calcium auf, welches eingemengtes Brandöl davon abschei-
det. Nach den Analysen ist sie zusammengesetzt aus.

| | Gefunden. L. | Gefunden. K. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,75 | 54,88 | 4 | 53,795 |
| Wasserstoff | 10,75 | 11,27 | 10 | 11,015 |
| Sauerstoff | 34,50 | 33,85 | 2 | 35,188 |

Es wäre dies also die zweite Oxydationsstufe des Ae-
thyls = $\overset{4}{_{10}}$Äe. Nichts wäre schöner, als auf diese Weise
durch Oxydation des Holzgeistes 2 Superoxyde des Aethyls
hervorgebracht zu haben; allein dies ist keineswegs wahr-
scheinlich. Kane nahm das spec. Gewicht von dem Gas
dieser Flüssigkeit und fand es = 1,824. Es ist leicht zu
berechnen, was es wiegen müsste, im Falle es jene Zusam-
mensetzung hätte, und dies ist 1,5661 oder doppelt so viel,
wenn sich die Bestandtheile so condensirt hätten, dass
Volum 1 Volum Sauerstoffgas enthielte. Dieses [illegible]
Gewicht gibt jedoch wahrscheinlich Licht über das V[illegible]
niss. Liebi[illegible] ls unbekannt mit dem Umstan[illegible] Al-
Holzspiritu[illegible] o grossen Menge von [illegible] t er-
thyloxyd [illegible] st, hatte zur [illegible] y näher
[illegible] olzspiritus, und [illegible] (von Eb-
[illegible] cht zugleich [illegible] an's Wohn-
[illegible] em Versuc[illegible] xanthin (von
[illegible] en, bleibt [illegible] wurde.
[illegible] Gemenge [illegible] uf folgende Weise
[illegible] t zurück [illegible] den 15 Procent ab-
[illegible] nes das d[illegible] estillat wird mit klei-
[illegible] von der [illegible] mischt und [illegible] ttelt,
[illegible] tere F[illegible] t gesättigt [illegible] dun-
[illegible] von [illegible] icht abge[illegible] ondern
[illegible] cheinli[illegible] de davon [illegible] In der
[illegible] auch [illegible] aune M[illegible] Harzkalk,
[illegible] drat un[illegible] nthält. Der
[illegible] er Sal[illegible] gen, und der
[illegible] t klei[illegible] einalkohols be-
[illegible] uerst [illegible] chdem dieses aus-
[illegible] yrox[illegible] Man kocht den Al-

noch derselben Reinigung bedarf, wie das aus dem Weingeist gebildete. Es verdiente jedoch untersucht zu werden, ob in diesem Falle nicht noch eine andere oder höhere Chlorverbindung entsteht, als wenn Holzgeist mit freiem Chlorgas behandelt wird. Dieses Product muss daher mit den von Kane aus Holzgeist durch Chlorgas erhaltenen Verbindungen genau verglichen werden.

Holzgeist, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd auf dieselbe Weise behandelt, wie man bei der Bereitung von knallsaurem Silberoxyd mit Weingeist verfährt, gibt, nach Dumas und Peligot, ohne besonders heftige Reaction, einen gelben Niederschlag, der eine chemische Verbindung von 1 Atom salpetrigsaurem Silberoxyd mit 2 At. ameisensaurem Silberoxyd ist $= \dot{A}g\,\dddot{N} + 2\dot{A}g\,{}^{2}_{2}\dddot{F}$. Kocht man das Gemenge in einem Destillirapparat, so geht, ausser Holzgeist und Wasser, eine salpetersäurehaltige Aetherart über, und der Niederschlag verwandelt sich in körniges oxalsaures Silberoxyd.

Ueber die Veränderungen, welche durch Platin- und Iridium-Salze auf Holzgeist hervorgebracht werden können, sind noch keine Versuche angestellt. Es ist wahrscheinlich, dass dadurch analoge, wenn auch nicht eben so zusammengesetzte Verbindungen entstehen werden, wie mit Weingeist.

### Holzgeist mit Kalium.

Nach den Versuchen von Löwig löst der Holzgeist das Kalium mit solcher Heftigkeit auf, dass er dadurch, wenn er nicht stark abgekühlt wird, in heftiges Sieden geräth; es entwickelt sich dabei kein Wasserstoff und die Holzgeistdämpfe lassen sich wieder vollständig condensiren. Zuletzt bekommt man eine syrupdicke Flüssigkeit, aus der sich bei der Vermischung mit Wasser ein öliger Körper von gelblicher Farbe und pfefferartigem Geruch und Geschmack abscheidet. Durch Destillation über kaustische Kalkerde erhält man denselben farblos. Er fängt bei + 100° zu sieden an, aber sein Siedepunkt erhöht sich zuletzt bis zu + 200°. Bei der Analyse des flüchtigsten und des weniger flüchtigen Theils bekam Löwig folgende Resultate:

| | Der flüchtigste. | Der weniger flücht. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,638 | 80,94 |
| Wasserstoff | 10,227 | 10,27 |
| Sauerstoff | 23,135 | 8,79 |

Aus dieser Zusammensetzung lässt sich kein Schluss auf die Wirkungsweise des Metalls ziehen. Diese Körper enthalten bedeutend weniger Wasserstoff als der Holzgeist, in welchem das Verhältniss $C^2 H^8$ ist; in der ersteren jener Analysen ist es fast $C^2 H^4$, und in der letzteren $C^2 H^3$. Da das Kalium kein Wasserstoffgas entwickelt hat, so begreift man nicht was aus dem Wasserstoff geworden ist, selbst in der Voraussetzung, dass Wasser und Methyloxyd entstanden seien, denn das Verhältniss in letzterem ist $C^2 H^6$.

*Pyroxanthin.* Ich habe oben erwähnt, dass der Holzspiritus einen gelben Farbstoff enthält, wovon ein grosser Theil mit dem Kalkhydrat abgeschieden wird. Diese Substanz ist zuerst von Pasch beobachtet worden, welcher fand, dass sie sich aus der Kalkverbindung in Gestalt eines in gelben Krystallen sich condensirenden gelben Gases partiell verflüchtigen lasse. Schon vor mehreren Jahren ist mir von Pasch diese interessante Erscheinung gezeigt worden. Allein es ist erst von Scaulan etwas darüber gedruckt erwähnt, und erst ganz neuerlich ist sie von Gregory näher untersucht worden. Scanlan nannte sie *Eblanin* (von Eblana, dem lateinischen Namen für Dublin, Scanlan's Wohnort), welcher Name von Gregory in *Pyroxanthin* (von πυρ, Feuer, und ξανθος, gelb) umgeändert wurde.

Nach Gregory's Vorschrift wird es auf folgende Weise dargestellt: Von rohem Holzspiritus werden 15 Procent abdestillirt. Das braungelbe und saure Destillat wird mit kleinen Mengen nassen Kalkhydrats vermischt und geschüttelt, bis die freie Säure der Flüssigkeit gesättigt ist. Der dunkel gefärbte Niederschlag wird nicht abgeschieden, sondern der Holzspiritus im Wasserbade davon abdestillirt. In der Retorte bleibt eine schwarzbraune Masse, welche Harzkalk, essigsauren Kalk, Kalkhydrat und Farbstoff enthält. Der Kalk wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, und der Rückstand hierauf mit kleinen Portionen Weinalkohols behandelt, welcher zuerst das Harz und, nachdem dieses ausgezogen ist, das Pyroxanthin auszieht. Man kocht den Al-

kohol mit dem Ungelösten und lässt den Farbstoff nach dem Erkalten und nachherigen Abdestilliren herauskrystallisiren. Um ihn jedoch völlig harzfrei zu bekommen, wird er wiederholt aufgelöst und umkrystallisirt, wobei immer Harz in der Lösung bleibt. Es hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in langen gelben Nadeln von derselben Farbe, wie pikrinsalpetersaures Kali. Es ist geruchlos. Beim Erhitzen in einer unten verschlossenen Glasröhre wird es zersetzt. Erhitzt man es aber in einem Strom von Luft, so fängt es schon bei + 134° an sich zu sublimiren und schmilzt bei + 144°; beim Erkalten erstarrt es zu einer gelben, krystallinischen Masse. In Wasser ist es unlöslich, es ist aber löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, und krystallisirt beim Erkalten aus beiden ersteren. Von Wasser wird es daraus in gelben Flocken gefällt. Kalilauge und Ammoniak lösen es selbst bei + 100° nur sehr unbedeutend auf. Von Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure wird es mit einer schönen und intensiven purpurrothen Farbe aufgelöst, und kann, wenn man die Säuren sogleich verdünnt, unverändert wieder gefällt werden. Allein die Säuren üben eine katalytische Wirkung darauf aus, wodurch die Farbe allmälig in Braun übergeht und sich schwarzbraune Flocken abzusetzen anfangen, wo dann das Pyroxanthin gänzlich zerstört ist. Von concentrirter farbloser Salpetersäure wird es leicht und ohne Gasentwickelung aufgelöst. Wasser scheidet aus dieser Auflösung einen braungelben Körper ab, der oben aufschwimmt, und Salpetersäure chemisch verbunden enthält. Wird er nach dem Trocknen erhitzt, so detonirt er mit Entwickelung rother Dämpfe. Dieser Körper vereinigt sich leicht mit Alkali und wird durch Essigsäure nicht daraus gefällt. Rothe rauchende Salpetersäure löst das Pyroxanthin mit heftiger Gasentwickelung, und verwandelt es theils in den verpuffenden Körper, theils in Oxalsäure. Von Chlorgas wird es bei ungefähr + 80° angegriffen, unter Bildung von Salzsäuregas und einem braunen Körper. Nach der von Gregory und Apjohn gemeinschaftlich angestellten Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,845 | 21 | 75,806 |
| Wasserstoff | 5,547 | 18 | 5,304 |
| Sauerstoff | 18,608 | 4 | 18,890 |

Atomgewicht

Atomgewicht 2117,51. Letzteres und die Analyse konnten indessen nicht aus einer Verbindung des Pyroxanthins mit einem anderen Körper controlirt werden.

## 3. *Substanzen aus dem Brandöl und Brandharz von der trocknen Destillation des Holzes.*

Aus den öl- und theerartigen Producten, die bei der trocknen Destillation von Holz erhalten werden, hat Reichenbach eine Menge Stoffe von sehr interessanter Beschaffenheit abgeschieden, von denen nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, dass sie alle als solche darin enthalten sind, indem verschiedene darunter leicht durch Einwirkung der zu ihrer Ausziehung angewandten starken chemischen Reagentien, deren sowohl chemischer als katalytischer Einfluss bei diesen Operationen nicht sicher zu berechnen ist, hervorgebracht sein können. Damit mag es sich nun verhalten, wie es wolle, die von ihm dargestellten Producte sind stets von demselben wissenschaftlichen Interesse.

*Paraffin* (von parum affinis), so genannt wegen seiner Eigenschaft, keine anderen Verbindungen als Auflösung und Zusammenschmelzung einzugehen. Diese Substanz ist in den theerartigen Massen der trocknen Destillation von Pflanzen- und Thierstoffen, Braunkohlen, verschiedenen Alaunschiefern und, wie wir bereits sahen, in verschiedenen dickflüssigen Arten von Petroleum enthalten. Destillirt man Theer von Buchenholz, so bekommt man in der Vorlage 3 Schichten von Flüssigkeiten; die unterste enthält das Paraffin. Man trennt sie von den anderen; sie besteht aus einem Brandöle, in welchem das Paraffin gelöst ist. Wird sie destillirt, so geht zuerst ein sehr flüssiges Brandöl über; in dem Augenblick, wo die Masse sich zu erheben anfängt, wechselt man die Vorlage. Dann geht ein Gemisch von Brandöl und Paraffin über. Die Destillation wird fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht. Das Product ist dick und mit krystallinischen Schuppen von Paraffin angefüllt. Man löst es in einem gleichen Volum Alkohols von 0,833. Diese Lösung, die vollkommen klar ist, mischt man mit kleinen Mengen Alkohol, bis ihr Volum 6 bis 8 mal so gross geworden ist. Der Alkohol, welcher anfänglich das Gemisch von Paraffin und

Brandöl gelöst hatte, fällt allmälig das Paraffin aus dieser Lösung, weil er die auflösende Kraft des Brandöls immer mehr vermindert. Man wäscht den Niederschlag mit kleinen Mengen kalten Alkohols, bis er fast farblos geworden ist, löst ihn darauf in kochendem, aus dem er sich nachher beim Erkalten in Flittern und microscopischen Nadeln absetzt. — Reichenbach hat auch noch folgende Reinigungsmethode vorgeschlagen: Man vermischt das paraffinhaltige Brandöl, mit 1/4 oder 1/3 concentrirter Schwefelsäure und setzt das Gemisch 12 Stunden lang einer Temperatur von 60 bis 100° aus; indem die Schwefelsäure auf die Masse einwirkt, wird diese schwarz, es entbindet sich schweflige Säure, und zuletzt sieht man auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine ungefärbte Verbindung von Brandöl und Paraffin schwimmen, die erstarrt, wenn man sie einer grossen Kälte aussetzt. Man kann daraus eine grosse Menge von Brandöl entfernen, wenn man sie zwischen ebenfalls abgekühltem zusammengelegtem Löschpapier presst. Man löst nachher das Paraffin in kochendem Alkohol und lässt es krystallisiren.

Das Paraffin ist krystallinisch, farblos, glänzend, fettig anzufühlen, ohne Geruch und Geschmack, und von 0,87 specif. Gewicht. Man kann es zwischen den Fingern kneten. Es schmilzt bei + 43°,75 und erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen, farbenlosen, glasigen Masse, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Es ist flüchtig, sublimirt sich ohne Veränderung, entzündet sich schwierig, verbrennt aber, nachdem es einmal Feuer gefangen hat, mit leuchtender Flamme. Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. Im Schmelzen löst es ein wenig Phosphor und Schwefel auf. Kalium verändert es nicht, wenn man es darin schmelzen lässt. Weder concentrirte Säuren, noch kaustische Alkalien bewirken darin die geringste Veränderung. 1 Theil Aether löst davon 1,4 Th. 100 Th. wasserfreier Alkohol lösen beim Kochen 3,45 Th. Paraffin auf, und beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer Masse. Bei einer Temperatur von 20° hält 80procentiger Alkohol nur 1/300 seines Gewichts in Auflösung zurück. Es löst sich in flüchtigen und fetten Oelen und vereinigt sich durch Schmelzen mit Talg, Schmalz, Wachs, Wallrath und Colophonium, aber nicht mit Campher, Naphthalin, Pech oder Benzoë.

Das Paraffin ist von Jules Gay-Lussac analysirt worden. Es besteht aus Wasserstoff und Kohlenstoff (ohne Sauerstoff) in denselben Verhältnissen, wie das ölbildende Gas. — Reichenbach glaubt, dass dieser Körper Anwendung finden werde, und dass er z. B. zur Aufertigung von Bougies und zum Schmiren der Maschinen dienen könnte. Ich habe es zum Einschmiren von Glasstöpseln, bei starken Säuren und Alkalien, anzuwenden versucht, aber es besitzt zu diesem Zweck nicht die nöthige Geschmeidigkeit, es breitet sich nicht über den Stöpsel aus, und trägt eher dazu bei, dass er schneller undicht wird *).

*Kreosot* (von κρεως, Fleisch und σωζω, ich erhalte) so genannt, weil es die ausgezeichnete Eigenschaft besitzt, in äusserst geringer Menge die Fäulniss thierischer Substanzen zu verhindern. Im Holzessig von Buchenholz sind ungefähr 1 ½ Procent davon enthalten, aber der Theer von demselben Holz enthält 20 bis 25 Procent. Ausserdem ist dieses Kreosot in allen Destillationsproducten von Thier- und Pflanzenstoffen enthalten. Seine Abscheidung aus dem Holzessig oder Theer ist ein langwieriger und verwickelter Process. Der Holzessig wird bis zu + 70° bis 80° erhitzt, und bei dieser Temperatur vollkommen mit Glaubersalz, am besten verwittertem, gesättigt. Sobald dies der Fall ist, scheidet sich das vorher aufgelöst gewesene Pechöl auf der Oberfläche ab und wird abgenommen. Aus diesem oder dem Theer wird alsdann das Kreosot auf folgende Weise bereitet: der Theer wird erst so weit umdestillirt, bis dass ungefähr 56 Procent übergegangen sind, worauf man die Destil-

*) Wöllner hat eine andere Art von Brandstearin beschrieben, welches kein allgemeines Product der Destillation organischer Substanzen zu sein scheint. Durch Destillation von Weissbuchenholz (Carpinus betulus) erhielt dieser Chemiker in dem ersten Gefäss, welches vorgelegt wurde, nachdem sich in dem vorhergehenden der Holzessig verdichtet hatte, eine Incrustation von einem braunen Fett, welches er mit concentrirter Essigsäure behandelte, um es von Pyretin zu befreien. Es gleicht in jeder Hinsicht dem Talg, nur ist es braun gefärbt. Sein specif. Gewicht ist = 0,979. Es schmilzt zwischen + 55 und 56°, brennt wie Talg und verseift sich, wenn man es mit einem Alkali behandelt, indem es sich in Glycerin und in Oelsäure und Margarinsäure verwandelt.

lation unterbricht. Das Destillat besteht meist aus 2 Schichten öliger Flüssigkeit, zwischen denen sich eine Schicht sauren Wassers befindet. Die untere Schicht enthält das Kreosot. Sollte man keine 2 Schichten bekommen haben, so wird das Destillat umdestillirt und, was übergeht, in einzelnen Portionen aufgesammelt. So lange es auf Wasser schwimmt, enthält es Eupion, sobald es unter zu sinken anfängt, enthält es Kreosot, und wird dann besonders genommen. Sobald sich ein grauer Dampf zeigt, wird die Destillation beendigt, weil dann Paraffin überzugehen anfängt.

Das Destillat wird warm mit kohlensaurem Kali vermischt, so lange ein neuer Zusatz beim Umschütteln Aufbrausen bewirkt. Nach dem Erkalten wird das Oel abgeschieden und wiederum destillirt, mit der Vorsicht, dass es nicht anbrenne. Was zuerst kommt, enthält Eupion und schwimmt auf Wasser; es wird weggenommen. Was untersinkt wird aufgefangen. Man darf nicht zur Trockne destilliren. Das Destillat wird nun mit verdünnter Phosphorsäure geschüttelt, welche Ammoniak daraus aufnimmt. Die Flüssigkeit muss nach lange fortgesetztem Schütteln noch sauer sein. Das Oel wird abgegossen, gewaschen und abermals über eine frische Portion verdünnter Phosphorsäure destillirt. Das Destillat wird mit einer kaustischen Kalilauge von *1,12 specif.* Gewicht behandelt, wobei sich das Kreosot auflöst und ein Rückstand von Eupion abscheidet. Dieser wird abgenommen, die Flüssigkeit dann langsam zum Kochen erhitzt und langsam erkalten gelassen. Sie wird dabei braun, dadurch, dass sie Sauerstoff aufsaugt und eine eingemengte fremde Materie zerstört wird. Alsdann wird das Kreosot durch Schwefelsäure niedergeschlagen, mit Wasser ausgewaschen, von Neuem in kaustischem Kali aufgelöst und erhitzt, wiederum niedergeschlagen, und dies so lange wiederhohlt, als es noch von kaustischem Kali braun wird. Nach der letzten Ausfällung wird es mit Wasser gewaschen, bis es nicht mehr Lackmus röthet, und dann über ganz wenig Kalihydrat destillirt, indem man abbricht, so wie sich der Rückstand in der Retorte zu färben anfängt. Das Destillat ist nun das Kreosot. Das erste was übergeht, ist etwas wasserhaltig, was nachher kommt, ist wasserfrei.

Simon hat folgende vereinfachte Bereitungsmethode des

Kreosots angegeben, welche jedoch der Hauptsache nach auf Reichenbach's, angegebenen Vorschriften beruht. Er füllt eine kupferne Destillirblase, welche 80 Berliner Quart fasst, zu ⅓ mit Theer von Holz an und destillirt. Anfänglich gehen die flüchtigeren Substanzen über, welche kein Kreosot enthalten, und daher für dessen Gewinnung nicht benutzt werden. Wenn aber bei verstärktem Feuer eine sehr saure Flüssigkeit übergeht, die durch zugemischtes Wasser getrübt wird, und Oel abscheidet, sammelt man das Uebergehende auf und setzt die Destillation fort, bis man ein Spritzen in der Blase bemerkt, wo man die Destillation unterbricht. Die überdestillirte saure Flüssigkeit wird beinahe vollständig mit Kali gesättigt, wieder in die gereinigte Destillirblase gebracht, die jetzt zur Hälfte mit Wasser angefüllt wird, und die Destillation von Neuem begonnen. Zuerst geht ein Oel über, welches auf Wasser schwimmt und zum grössten Theil Eupion ist, daher es zur Kreosot-Bereitung nicht genommen wird. Sobald das Oel anfängt, in dem mit übergehenden Wasser unterzusinken, ist es kreosothaltig und wird aufgesammelt. Man giesst das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit durch einen Tubulus in die Destillirblase wieder zurück, und setzt die Destillation so lange fort, als das Uebergehende noch Oel mit sich führt. Dieses ist ganz die Reichenbach'sche Methode, wovon Simon nur dadurch abweicht, dass er ein Metallgefäss anwendet. — Die übergegangene ölartige Flüssigkeit wird nun in Kalilauge von 1,120 specif. Gewicht aufgelöst. Was sich in der Kalilauge nicht auflöst, ist Eupion und wird abgenommen. Jedoch hat sich ein bedeutender Theil davon mit im Kreosotkali aufgelöst. Das meiste indessen kann daraus geschieden werden, wenn man die Lösung mit ihrem gleichen oder 1¼ fachen Volum Wasser verdünnt und destillirt, während von Zeit zu Zeit reines Wasser in die Blase gegossen wird, so lange das übergehende Wasser noch irgend etwas Eupion mit sich führt. Wenn dieses nicht mehr erfolgt, giesst man in die Blase genau so viel Schwefelsäure, dass dadurch ⅓ des angewandten Kalis gesättigt wird, und setzt die Destillation aufs Neue fort. Jetzt geht Kreosot über, wovon jedoch die ersten Portionen noch Eupion enthalten, worauf reines Kreosot folgt, d. h. ein solches, welches mit der 6 bis 8fachen

Menge kaustischer Kalilauge eine Auflösung gibt, die durch Wasser, wie viel man auch zusetzen mag, nicht getrübt wird. — Die in der Destillirblase zurückgebliebene Kreosotverbindung vermischt man jetzt mit Schwefelsäure bis zum gelinden Ueberschuss, und destillirt auf Neue. Das zugleich übergehende Wasser giesst man zuweilen in die Destillirblase zurück, und wenn mit dem Wasser kein Oel mehr übergeht, ist die Arbeit vollendet. — Das erhaltene Kreosot wird mit dem zugleich übergegangenen Wasser noch einmal umdestillirt, wobei man das dabei überdestillirende Wasser von Zeit zu Zeit in die Blase zurückgiesst. Nun erhält man das Kreosot farblos, aber es enthält sehr viel Wasser aufgelöst, wovon es durch Destillation aus einer Glasretorte befreit wird. Zuerst destillirt das Wasser, und hierauf das Kreosot, welches nach erfolgter Reinigung des Retortenhalses von Wasser in einer gewechselten, trocknen Vorlage aufgefangen wird. Wenn das Kreosot sich nach einiger Zeit in der Luft roth färbt, so wird es nochmals umdestillirt, worauf es sich sehr wohl hält.

Koene hat gefunden, dass der Theer, welcher aus dem Torf erhalten wird, viel mehr Kreosot, als der Theer aus Tannenholz liefert. Er erhielt aus 1 Pfd. dieses Theers 10 Drachmen gereinigten Kreosots. Der Theer wird destillirt und wenn das Destillat nicht mehr auf Wasser schwimmt, wird es zur Kreosotbereitung aufgesammelt. Gegen das Ende wird es dicklich von Naphtalin. Es wird ausgeschmolzen, und 12 Stunden lang auf einer kalten Stelle gelassen, worauf das Naphtalin auskrystallisirt ist. Dann wird das Flüssige abgepresst. Das Naphtalin wird bis zu seiner Schmelzung mit Holzessig erhitzt. Die abgekühlte Holzsäure enthält Kreosot aufgelöst. Sie wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, und die gesammelten Oele mit $^1/_{40}$ Phosphorsäure geschüttelt und darauf mit einem gleichen Volum Wasser. Das so gewaschene Oel wird rectificirt und der zuerst übergehende Theil, welcher leichter als Wasser ist, abgenommen. Hierauf wird das Destillat mit Kali und Phosphorsäure nach Reichenbach's Methode behandelt. Calderini fand, dass Theer aus Holz mehr Kreosot gibt, wenn er vor der Destillation mit Kalkerde verbunden wird. Mehrere andere angegebene Bereitungsmethoden muss ich hier übergehen.

Das Kreosot besitzt im reinen, wasserfreien Zustande folgende Eigenschaften: Es ist eine klare, farblose, ölig dickfliessende, völlig neutrale Flüssigkeit, von einem durchdringenden, unangenehmen Geruch, der an den von geräuchertem Fleisch etwas erinnert, und einem beissenden Geschmack, indem es da, wo es die Zunge berührt, sie desorganisirt, und alsdann nach der Vermischung mit dem Speichel süsslich schmeckt. Auch auf anderen Theilen des Körpers wird die Oberhaut davon zerstört und löst sich nach einiger Zeit ab. Es bricht das Licht ungefähr, wie Schwefelkohlenstoff und hat dasselbe Dispersionsvermögen, wie dieser. Sein specif. Gewicht ist bei + 20° = 1,037. Sein Siedepunkt + 203°. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Auf Papier macht es einen verschwindenden Fettfleck. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sein Dampf zersetzt; es gibt Naphtalin, Kohle und eine eigene, fette, nicht weiter untersuchte Substanz. Ohne Docht ist es schwer entzündlich, verbrennt aber dann mit klarer, rusender Flamme. In der Luft verändert es sich nicht, verharzt sich aber leicht durch oxydirende Mittel, durch Salzbilder, Salze von Eisenoxyd, Platinoxyd, durch Chlorgold, Mangansäure, u. s. w. Von Salpetersäure wird es mit einer an Explosion gränzenden Heftigkeit oxydirt. Es löst Schwefel auf, besonders in der Wärme; beim Erkalten krystallisirt der Schwefel heraus. Auch Phosphor löst es auf; die in der Wärme gesättigte Auflösung ist dunkelgelb und bleibt beim Erkalten klar. Im Kochen löst es Selen auf, welches sich beim Erkalten wieder niederschlägt. Kalium oxydirt sich darin. Das wasserfreie Kali löst sich in Kreosot auf, welches sich dadurch verdickt, aber von Kali wieder abdestillirt werden kann. Dasselbe ist mit Natrium der Fall. Mit Wasser geschüttelt nimmt das Kreosot bei + 20° $^{1}/_{10}$ seines Gewichts davon auf, und das Wasser löst auf 100 Th. nur $1^{1}/_{4}$ Th. Kreosot auf. Bei + 100° löst es $4^{1}/_{2}$ Th. auf, wovon sich beim Erkalten wieder $3^{1}/_{4}$ Th. ausscheiden. Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff vermischen sich mit dem Kreosot nach allen Verhältnissen. Schwefelsäure färbt sich damit roth, rothbraun und in der Wärme zuletzt schwarz, unter Zersetzung. Von verdünnten Säuren wird es etwas aufgelöst. Essigsäure vermischt sich nach allen Verhältnissen damit. Verdünnte Es-

sigsäure löst in der Kälte 6 Procent, und in der Wärme 10 Procent Kreosot auf. Mit Kali verbindet es sich. Wie erwähnt, löst es wasserfreies Kali auf, und mit geschmolzenem Kalihydrat zusammengebracht, löst es eine Portion wasserfreies Kali auf, während wasserhaltigeres Kalihydrat abgeschieden wird. Auch in Auflösung verbindet sich das Kali mit Kreosot, und ist die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so setzt sie nach einiger Zeit Kreosotkali in glänzenden, perlmutterartigen Blättern ab. Diese Verbindung ist leicht schmelzbar, und gleicht im geschmolzenen Zustande einem Oel. Ist die Kalilauge sehr über 1,38 concentrirt, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines öligen Liquidums ab, welches sich allmälig mit Krystallen erfüllt. Natron verhält sich eben so damit. Auch von Ammoniak wird es aufgelöst. Alle diese Verbindungen mit Alkali saugen allmälig Sauerstoff auf und färben sich gelb, indem das Kreosot zerstört wird. Aus einer Kalilösung, worin ein Theil des Kalis mit Schwefelsäure gesättigt ist, schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von schwefelsaurem Kali in chemischer Verbindung mit Kreosotkali nieder. Mit Kalkhydrat verbindet es sich zu einer schmierigen Masse, die bald erstarrt und ein roseurothes Pulver bildet. Mit Barythydrat bildet es eine schmierige, durchsichtige Masse, die nicht so leicht trocknet.

Als Lösungsmittel betrachtet, löst das Kreosot, besonders in der Wärme, auf: Borsäure, die meisten krystallisirten Pflanzensäuren, und vor allem Pikrinsalpetersäure, Kupferoxyd (welches eine braune Lösung gibt), eine Menge Salze, besonders essigsaure, einige salpetersaure Metallsalze, Chlorcalcium, vegetabilische Salzbasen, fette Oele, Camphor, Harze, Farbstoffe, selbst Indigo, der von Alkohol in Flocken und von Essigsäure in Krystallen gefällt wird. Mehrere dieser Substanzen krystallisiren aus der Auflösung in Kreosot, wie aus Wasser. Dagegen löst es nicht Salpeter, Salmiak, Borax, schwefelsaures Kali, u. s. w., nicht Zucker, Gummi, Stärke, Caoutchouc, das nicht einmal darin aufquillt. Am merkwürdigsten von allem ist sein Verhalten zu den eiweissartigen Bestandtheilen des Blutes. Von reinem Kreosot werden Eiweiss und Farbstoff sogleich zu einem Klumpen coagulirt, langsamer von seiner wässrigen

Auflösung, und alsdann faulen diese Substanzen nicht mehr. Faserstoff und Fleisch, einige Zeit lang in eine wässrige Auflösung von Kreosot gelegt und dann herausgenommen, faulen, selbst in warmer Sommerluft, nicht mehr, sondern trocknen allmälig ein, und sind dann so zu sagen geräuchert; die Quantität von Kreosot, welche diese Wirkung hervorbringt, ist äusserst gering. Faules Fleisch, mit einer wässrigen Kreosotlösung bestrichen, verliert nicht seinen faulen Geruch, trocknet dann aber ein, ohne weiter zu faulen. Lebende Pflanzen werden von der Kreosotlösung sehr schnell getödtet.

Das Kreosot ist von Liebig analysirt worden; nach ihm besteht es aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 75,56 |
| Wasserstoff | 7,78 |
| Sauerstoff | 16,66 |

So lange keine Verbindung davon analysirt ist, kann die relative Anzahl von Atomen seiner Bestandtheile und sein Atomgewicht nicht bestimmt werden. Dies muss jedoch leicht zu ermitteln sein.

Das Kreosot hat eine ausgebreitete Anwendbarkeit. Marx schlägt vor, dasselbe, wegen seiner grossen farbenzerstreuenden Kraft in hohlen Linsen zu achromatischen Fernröhren anzuwenden. Seine verdünnte Lösung in Wasser ist ein leichtes Mittel, um schnell Fleisch zu räuchern. Innerlich genommen, hat es sehr kräftige medicinische Wirkungen gezeigt, z. B. in der Lungensucht. In einen cariösen Zahn gebracht, stillt es augenblicklich das Zahnweh. Auf stinkenden Wunden zeigt es ebenfdlls eine bewunderungswürdige Heilkraft. Bei anatomischen Dissectionen und thierisch-chemischen Analysen kann es angewandt werden, um der freiwilligen Zersetzung der thierischen Substanzen vorzubeugen. Es wird zum pharmaceutischen Bedarf bereitet.

*Picamar*, Theerbitter (von Pix, Theer, und amarus, bitter), wird nach Reichenbach auf folgende Weise erhalten: Der bei der trocknen Destillation von Laubholz erhaltene Theer wird destillirt und das Destillat dergestalt fractionirt, dass der in der letzten Hälfte übergehende Theil, der zwischen 0,9 und 1,15 spec. Gewicht hat, aufgefangen

wird. Er wird in seinem 8fachen Gewicht einer kaustischen Kalilauge von 1,16 spec. Gewicht aufgelöst und einige Tage lang an einer kühlen Stelle stehen gelassen, wobei allmälig Picamar-Kali anschiesst, und mehr als die Hälfte der Flüssigkeit anfüllt. Man giesst die Flüssigkeit ab, und presst die Krystalle aus, die man noch mehrere Male durch Wiederauflösung in warmer Kalilauge umkrystallisirt, worauf sie durch Salzsäure zersetzt werden. Hierdurch erhält man ein Oel, welches man überdestillirt, und welches das Picamar ist. Es ist ein schwerflüssiges, farbloses, ölartiges Liquidum, welches einen schwachen Geruch und äusserst bitteren Geschmack besitzt. Sein spec. Gewicht ist 1,095, sein Siedepunct bei + 270°, und es erstarrt nicht bei — 16°. Es ist hinlänglich unterschieden von Kreosot, dessen wässrige Lösung süsslich und nach Rauch schmeckt, während das Picamar bitter schmeckt. Auch zeichnet sich dieses durch seine Eigenschaft aus, sich mit kaustischem Alkali zu verbinden und sogleich daraus zu krystallisiren, wenn die Lauge etwas concentrirt ist. Wasser löst kaum 1/1000 davon auf. Dagegen lösen 100 Th. Picamar in der Wärme 5 Th. Wasser auf, welches nachher davon abdestillirt werden kann. Mit wasserfreiem oder wenig wasserhaltigem Alkohol mischt es sich in allen Verhältnissen, so wie auch mit Holzgeist, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, Petroleum und Schwefelkohlenstoff. Mit Eupion, von dem weiter unten die Rede sein wird, verbindet es sich in der Kälte nicht, wohl aber in der Wärme, es wird jedoch beim Erkalten wieder daraus ausgeschieden. Von kalter concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, von Wasser daraus niedergeschlagen. Von kochender Schwefelsäure wird es zersetzt. Verdünnte Säuren verbinden sich damit nicht, mit Ausnahme der Essigsäure, die grosse Verwandtschaft zu ihm hat. In der Kälte löst es auf: Brom, Jod, Schwefel und Phosphor, mit Hülfe der Wärme Selen; Kalium oxydirt sich darin unter Gasentwicklung. Goldchlorid wird davon hochblau gefällt; Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd, die man hineinlegt, werden sehr schnell davon reducirt. Im Kochen löst es Borsäure und verschiedene krystallisirte Säuren organischen Ursprungs auf; es löst Harze, Campher, aber nicht Caoutchouc. Zu starren Fetten hat es wenig Verwandtschaft;

nachdem sie damit zusammengeschmolzen waren, scheiden sie sich beim Erkalten wieder aus. Es löst ferner vegetabilische Salzbasen und mehrere ihrer Salze auf. Es vermischt sich mit Kreosot. Mit Blutwasser vermischt bildet sich ein pulverförmiger Niederschlag, und nicht, wie mit Kreosot, ein zusammenhängender Klumpen.

Das Picamar ist nicht analysirt. Es ist gleichwie Kreosot, ein elektronegativer Körper, und verbindet sich mit Salzbasen. *Picamarkali* wird erhalten, wenn man das Picamar unter Beihülfe von Wärme in einer Lauge von Kalihydrat von 1,15 spec. Gewicht auflöst; diese nimmt 0,7 ihres Gewichts davon auf. Beim Erkalten schiesst die neue Verbindung in glänzenden Nadeln an, die durch Waschen mit concentrirtem Alkohol von anhängender Kalilauge befreit werden können. Es ist schwerlöslich in einer Flüssigkeit, die freies Kali enthält und kann daher theilweise ausgefällt werden, wenn man Kalihydrat zu seiner Lösung in Wasser setzt. In trockner Gestalt erhält es sich in der Luft unverändert, feucht aber wird es durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. War das Salz nicht vollkommen gereinigt, so wird es allmälig blau durch einen Farbstoff, der weiter unten beschrieben ist. Die Krystalle reagiren alkalisch auf Lackmus. Sie werden durch Wasser zersetzt, indem dieses Picamar abscheidet, während ein basisches Salz aufgelöst wird. Ein kleiner Zusatz von Kali löst das abgeschiedene Picamar wieder auf. Wasserfreier Alkohol zieht daraus Picamar aus und lässt die basische Verbindung in fester Form ungelöst zurück. Wasserhaltiger Alkohol löst es beim Kochen auf und lässt das Meiste beim Erkalten wieder in schönen Krystallen absetzen. 100 Th. Picamarkali, durch Verbrennung zerstört, lassen 32 Th. kohlens. Kali zurück, die 16,5 Th. Kali und 83,5 Th. Picamar entsprechen. *Picamarnatron* verhält sich auf gleiche Weise, hat aber grössere Neigung zu krystallisiren. *Picamarammoniak* wird mit grosser Leichtigkeit gebildet, wenn man Picamar mit flüssigem kaustischen Ammoniak übergiesst. Der ölartige Körper erstarrt dabei. Wird das Gemisch erhitzt, so wird sehr viel aufgelöst, und das Ungelöste schmilzt, erstarrt aber beim Erkalten wieder krystallinisch. Aus der Lösung schiessen Krystalle von Picamarammoniak an. *Picamarkalkerde* wird durch Vermischung

der Lösung des vorhergehenden mit einer Lösung von ein wenig Chlorcalcium dargestellt. Nach einer Weile schiesst das schwerlösliche Kalksalz in Gruppen von concentrischen Krystallnadeln an, die hierauf von Wasser wenig aufgelöst werden. *Picamarbaryterde* bildet einen erdigen Niederschlag.

*Kapnomor* (von *κάπνος*, Rauch, und *μοῖρα*, Antheil). Dieser Körper findet sich unter den gewöhnlichen ölartigen Producten der trocknen Destillation vegetabilischer und thierischer Substanzen, und wird daraus auf folgende Weise erhalten: das durch die trockne Destillation gewonnene theerähnliche Oel wird einer fractionirten Destillation unterworfen, wobei die zuerst übergehenden Portionen, welche auf Wasser schwimmen, nicht benutzt, sondern blos die darin untersinkenden aufgesammelt werden. Die in den zuletzt erwähnten Portionen enthaltene Essigsäure sättigt man genau mit kohlensaurem Kali. Das dabei sich abscheidende Oel wird mit einer Kalilauge von 1,20 spec. Gewicht vermischt und damit fleissig geschüttelt. Man lässt das Gemisch sich jetzt klären, und nimmt das Ungelöste, welches kein Kapnomor mehr enthält, ab. Die alkalische Lösung wird in einem offenen Gefässe langsam bis zum Kochen erhitzt und im Sieden kurze Zeit erhalten, worauf sie abgekühlt und mit Schwefelsäure gelinde übersättigt wird. Hierbei scheidet sich ein schwarzbraunes Oel ab, welches man in eine Retorte bringt, mit ein wenig kaustischem Kali vermischt, so dass das Gemisch nach dem Umschütteln alkalisch reagirt, und destillirt, jedoch nicht bis zur völligen Trockne. Das Destillat, ein klares, blassgelbes Oel, wird sodann in kaustischer Kalilauge von 1,16 specif. Gewicht aufgelöst, und mit der Auflösung genau so verfahren, wie vorhin, indem man also entfernt, was dabei nicht aufgelöst worden, die Lösung bis zum Kochen erhitzt, abkühlt, mit verdünnter Schwefelsäure bis zum gelinden Ueberschuss versetzt, das dabei sich absondernde Oel trennt, und dieses mit schwacher Kalilauge versetzt, aufs neue destillirt. Dieselbe Operation wird noch drei Mal wiederholt, das erste Mal mit einer Kalilauge von 1,12, das zweite Mal von 1,08 und das dritte Mal von 1,05 spec. Gewicht. Den rechten Punct hat man erreicht, wenn sich das Oel in der schwachen Kalilauge ohne Rück-

stand auflöst. Die letzte Portion Oel, welche in der Kalilauge ungelöst zurückbleibt, ist nun das Product, welches so viel Kapnomor enthält, dass es zur Ausziehung desselben angewandt werden kann. Sollte diese Portion Oel zu geringe ausgefallen sein, so vermischt man dieselbe mit der vorletzten. Was die Kalilauge hierbei auflöst, ist Kreosot.

Wird nun das in der schwachen Kalilauge ungelöst gebliebene Oel mit einer Lauge von 1,20 spec. Gewicht behandelt und stark damit geschüttelt, so zieht dieselbe noch einen Rückhalt von Kreosot aus, worauf man das Oel wieder abscheidet und destillirt. Das Destillat welches jetzt fast farblos ist, wird mit seinem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, womit es sich erhitzt, und roth färbt. Scheidet sich dabei sogleich oder nach einiger Zeit kein Eupion ab, so ist die vorhergehende Arbeit richtig durchgeführt. Zeigt sich aber wieder Eupion, so kann man dem Präparate nicht mehr trauen, weil jenes in den vorhergehenden Operationen nicht richtig abgeschieden worden ist. Sobald die Lösung in Schwefelsäure sich abgekühlt hat, wird sie mit ihrem doppelten Volum Wasser vermischt, wodurch sie sich erwärmt und trübe wird, und ein wenig Oel abscheidet, was man abnimmt. Die saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak gesättigt, und das dabei sich Abscheidende entfernt, die klare Flüssigkeit aber destillirt. Zuerst geht jetzt ein ammoniakhaltiges Wasser mit wenig Oel über, hierauf erscheint blos Wasser, welches alles weggegossen wird. Gegen das Ende, wenn das Salz anfängt trocken zu werden, und die Hitze folglich stärker wird, scheidet sich daraus ein Oel ab und destillirt über. Dieses Oel, welches nun der Hauptsache nach Kapnomor ist, wird noch einmal in einer gleichen Menge Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung verdünnt, mit Ammoniak gesättigt, und wie zuvor destillirt, wobei das Kapnomor nicht eher als gegen das Ende übergeht, wo dasselbe sich von dem Ammoniaksalze trennt. Es wird nun mit kaustischer Kalilauge gewaschen, und ein oder ein paar Mal in der Art rectificirt, dass man nicht das ganze Quantum überdestillirt, sondern die Destillation unterbricht, wenn das spec. Gewicht des Uebergehenden auf 0,98 gekommen ist und der Siedepunct + 185° übersteigen will. Das dabei Zurückbleibende ist eine geringe Menge eines fremden

Oels. Jetzt wird das Destillat mit geschmolzenem Chlorcalcium behandelt, und noch einmal in einem trocknen Apparate überdestillirt. Die Prüfung auf seine Reinheit besteht darin, dass es mit Salzsäure im Ueberschuss vermischt, sich nicht blau färbt, und dass auch sein Geruch nicht widrig, sondern gewürzhaft ist.

Das Kapnomor besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet ein wasserklares, farbloses, flüchtiges Oel, von demselben Lichtbrechungsvermögen, wie das Kreosot; sein Geruch ist nicht stark, aber angenehm, gewürzhaft, besonders wenn man es in der Hand reibt, wobei es etwas Ingwer- oder Punschähnliches hat. Der Geschmack ist anfangs nicht bemerkbar, wird aber nach einigen Secunden unerträglich stechend, verschwindet jedoch bald und ohne Spur wieder. Es fühlt sich fast gar nicht fettig an, besitzt ein spec. Gewicht von 0,9775 bei + 20° und $0^m$,718 Druck. Seine Capillarität verhält sich zu der des Wassers = 45,10 : 100. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität, reagirt neutral, gibt Fettflecke auf Papier, die aber ohne Rückstand verdunsten, verändert sich nicht in halbgefüllten Gefässen, kocht bei + 185° und $0^m$,716 Druck, wird durch Umdestilliren nicht verändert, brennt nicht ohne Docht, und die Flamme ist rusend. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es ohne Rückstand. Es ist fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, in heissem Wasser löst sich jedoch so viel davon, dass die Lösung sich beim Erkalten trübt. Dagegen löst das Kapnomor Wasser auf, aber mehr in der Wärme als in der Kälte, so dass beim Erkalten Wasser abgeschieden wird. Gibt mit Alkohol und Spiritus eine Lösung, zu welcher man viel Wasser setzen kann, ohne getrübt zu werden. Mischt sich mit Aether in allen Verhältnissen und scheidet Wasser aus wasserhaltigem Aether. Auch löst es sich in anderen Aetherarten, in flüchtigen und fetten Oelen, und in Brandölen. Es löst Phosphor und Schwefel auf, in der Wärme bedeutend mehr, als in der Kälte. Unter Beihülfe der Wärme löst sich auch ein wenig Selen darin auf, was aber beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Diese Lösung ist goldgelb gefärbt. Es löst Chlor, Brom und Jod. Dabei wird es jedoch zersetzt, es bilden sich Wasserstoffsäuren und eine ölartige Verbindung des Salzbilders, welche gewöhnlich farblos ist.

Mit Schwefelsäure von 1,85 spec. Gewicht verbindet es sich ohne zersetzt zu werden. Die Verbindung ist klar und purpurroth. In dieser Lösung wird es beim Erhitzen geschwärzt und zersetzt, aber nicht durch Wasser oder Salzbasen, weil das Kapnomor mit in die Mischung der Salze eingeht, woraus es bei einer gewissen Temperatur abdestillirt werden kann. Wird die saure Lösung nur bis zu einem gewissen Grade mit Kali gesättigt, so erhält man einen Niederschlag, welcher eine Verbindung des sauren schwefelsauren Kali's mit Kapnomor ist. Diese löst sich beim Erwärmen in der Flüssigkeit auf, krystallisirt aber beim Erkalten in blumenkohlähnlichen Vegetationen wieder aus. Das Verhalten mit dem Ammoniaksalz ist bereits angeführt. Wir haben alle Veranlassung, in diesen Salzen eine eigenthümliche Säure zu vermuthen, welche Kapnomorschwefelsäure genannt werden kann; durch Reinigung ihrer Salze mittelst Umkrystallisirung dürfte ein vollständigerer und einfacherer Reinigungsprocess des Kapnomors möglich sein, als es der von Reichenbach angegebene ist. Durch Salpetersäure wird das Kapnomor zersetzt, besonders wenn diese Säure concentrirt ist, und das Gemisch erhitzt wird. Dabei bilden sich Oxalsäure, Welterscher Bitterstoff und eine noch nicht untersuchte krystallisirte Substanz. Chlorsäure und Jodsäure wirken nicht darauf, und eben so wenig die Wasserstoffsäuren. Von den organischen Säuren löst blos die concentrirte Essigsäure ein wenig Kapnomor ($^1/_{200}$) auf, dagegen löst das Kapnomor selbst mehrere organische Säuren auf, als: Citronensäure, Traubensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, die Fettsäuren, Pikrinsalpetersäure, Gallussäure. Aepfelsäure ist darin unlöslich. Die Mangansäure wird dadurch braun gefärbt.

Von Kalium und Natrium wird das Kapnomor nur unbedeutend verändert, und die Metalle überziehen sich darin allmälig mit einer braunen Kruste. Alkalien und alkalische Erden wirken nicht darauf, so wie auch leicht reducirbare Metalloxyde selbst beim Kochen nicht darauf wirken. Das Kapnomor löst mehrerere Salze, mehrere vegetabilische Salzbasen, eine Menge fettiger und anderer Pflanzenstoffe, Harze, Farbstoffe, selbst Indigblau auf, welches letztere aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten wieder aus-

geschieden wird. Caoutchouc schwillt darin auf, wird in der Wärme davon aufgelöst, und bleibt nach Verdunstung des Kapnomors elastisch zurück. Diese Lösung kann mit vielem wasserfreiem Alkohol vermischt werden, ohne das Caoutchouc fallen zu lassen.

*Cedriret.* Ebenfalls ein von Reichenbach unter den Producten der trocknen Destillation entdeckter Körper. Das rectificirte Brandöl, welches durch Umdestillirung des Theers von Buchenholz erhalten ist, wird durch kohlensaures Kali von Essigsäure befreit und hierauf mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali behandelt. Die alkalischen Lösungen werden von den ungelösten Theilen des Oels (Eupion, Kapnomor, Mesit) befreit, und darauf das Kali mit Essigsäure gesättigt. Hierbei scheidet sich wieder eine Portion des aufgelösten Oels aus, ein anderer Theil desselben aber bleibt mit dem essigsauren Kali in Verbindung, woraus es durch Abdestilliren erhalten wird. Das, was dabei zuerst übergeht, wird, wenn etwa 1/3 überdestillirt ist, abgenommen, und nun versucht man, ob ein Tropfen von dem dann Ueberdestillirenden in einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd einen rothen Niederschlag hervorbringt. Sobald dieses beobachtet wird, sammelt man auf, was dann noch übergeht. Dieses hat nun die Eigenschaft, mit einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxyds, oder mit zweifach chromsaurem Kali und Weinsäure sich roth zu färben und nach Verlauf von fünf Minuten einen rothen, aus Nadeln bestehenden, krystallinischen Niederschlag hervorzubringen, welcher die ganze Flüssigkeit anfüllt, sich langsam daraus niedersetzt und dieselbe farblos hinterlässt. Auch der Sauerstoff der Luft färbt diese Flüssigkeit roth. Diese rothen Krystalle sind von Reichenbach *Cedriret* genannt worden (von Cedrium, dem alten Namen für das saure Wasser, welches bei der Theerschwelerei erhalten wird, und von Rete, Netz, weil die Krystalle sich auf dem Filter wie ein Netz in einander weben).

Das Cedriret hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen rothen Nadeln, lässt sich entzünden, lodert dabei stark auf und verbrennt ohne Rückstand. Allein schmilzt es nicht, wird aber schon in gelinder Hitze zersetzt und in noch höherer verkohlt. Schwefelsäure, welche frei von

Salpetersäure

Salpetersäure ist, löst es mit indigblauer Farbe auf, die durch Erwärmung oder Verdünnung in Gelbbraun übergeht, wobei das Aufgelöste zersetzt wird. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, durch concentrirtere Salpetersäure wird es aber gänzlich zersetzt. Essigsäure von 1,07 spec. Gewicht nimmt beim Kochen ein wenig auf, und dieses wird durch Sättigung der Essigsäure mit Ammoniak nicht wieder ausgeschieden. Es ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Wasser, Alkohol, Aether und Aetherarten, Terpenthinöl, Eupion, Picamar, Kapnomor, Petroleum, Mandelöl und in geschmolzenem Paraffin. Dagegen löst es sich in der Kälte in Kreosot mit Purpurfarbe auf, und kann aus dieser Lösung durch Alkohol krystallinisch ausgefällt werden. Die Lösung wird sowohl durch Sonnenlicht, als auch durch Erhitzung in der Art zersetzt, dass darin das Cedriret zerstört und gelb gefärbt wird. Reichenbach glaubt, dass das Cedriret und dessen Löslichkeit in kreosothaltigen Flüssigkeiten, so wie seine leichte Zersetzbarkeit, den Schlüssel geben werde zur Erklärung der vielen bei der Holzsäure und dem Theer beobachteten Farbenveränderungen, besonders der darin entstehenden rothen Farbe, welche nach einiger Zeit ins Braune übergeht.

*Pittakall.* Reichenbach hat ferner in dem Theeröl eine Substanz gefunden, die von Baryterde indigblau gefärbt wird, und die er *Pittakall* (von καλλος, schön, und πιττα, Harz) nennt. Auf welche Weise es in reinem Zustand erhalten wird, ist nicht angegeben. Als Beweis seiner Gegenwart im Theeröl wird folgende Probe angegeben: wenn man den in Wasser untersinkenden Theil desselben, der also erst bei vorgerückter Destillation kommt, zuerst mit Kali behandelt, so dass der grösste Theil der Säure darin gesättigt wird, das Oel aber noch eine schwach saure Reaction auf Lackmuspapier behält, und dann unter Umrühren Barythydrat zusetzt, so wird das Oel überall da, wo es von der Luft getroffen wird, dunkelblau. Keine andere Basis, als Baryterde bringt diese Reaction hervor. Die Farbe bleibt nicht in diesem Gemenge, sondern wird allmälig schwarz. Aber in reinem Zustande erhält sie sich unverändert. In reinem Zustande besitzt das Pittakall folgende Eigenschaften: Aus seinen Auflösungen gefällt oder durch Abdunstung erhalten, vereinigt es sich zu einer dunkelblauen, festen,

spröden und abfärbenden Masse, die, wie andere dunkelblaue Farben, kupferrothen Strich annimmt. Ist das Pittakall gut gereinigt, so geht die Farbe des Strichs in das Messinggelbe, und ein dünner Ueberzug davon reflectirt ein gelbes Licht, wie von einer Vergoldung. Es hat weder Geschmack noch Geruch, ist nicht flüchtig und gibt bei der Destillation Ammoniak. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber im aufgeschlämmten Zustand wird es davon aufgenommen, so dass es aus einer verdünnten Lösung allmälig ganz niederfällt, was jedoch mit einer mehr concentrirten nicht der Fall ist. Durch einen Zusatz von Alkali zur Flüssigkeit wird es abgeschieden. Es kann mit dieser Auflösung lange gekocht werden, ohne sich im Geringsten zu verändern. Durch Säuren bekommt die Farbe einen Stich ins Rothe. Sie lösen dasselbe auf und Alkalien scheiden es wieder ab, allein nicht so blau, wie zuvor; nur die Essigsäure macht eine Ausnahme indem es aus dieser mit seiner ersten schönen Farbe wieder hergestellt wird. Unter dem Microscop betrachtet, sieht man, dass der aus der Auflösung in Essigsäure erhaltene Niederschlag aus kleinen Krystallnadeln besteht. Die Verbindung mit Essigsäure soll für Alkali so empfindlich sein, dass sie von einer so geringen Spur gebläut wird, dass sie nicht mehr auf mit Essig geröthetes Lackmuspapier wirkt. Im Uebrigen kann dieser blaue Farbstoff sowohl mit Thonerde als mit Zinnoxyd niedergeschlagen werden, und auf Baumwolle und Leinen ein so dauerhaftes Blau geben, dass es dem Einflusse von Licht, Wasser, Seife, Ammoniak, Wein und Urin widersteht.

*Eupion* (von ευ, gut, und πιων, Fett) ist ein flüchtiges Oel von merkwürdigen Eigenschaften, welches Reichenbach aus den Destillationsproducten ausgeschieden hat, und welches sich durch seine vollkommene Unveränderlichkeit auszeichnet, worauf sich der ihm gegebene Name bezieht. Dieses Oel begleitet das Paraffin und hängt demselben hartnäckig an. Von den anderen Brandölen unterscheidet es sich dadurch, dass es in wasserfreiem Alkohol viel weniger löslich ist, so wie es mit dem Paraffin der Fall ist. Nach Reichenbach bekommt man am meisten davon durch Destillation stickstoffhaltiger Körper. Es scheidet sich in flüssigem Zustande gleichzeitig mit dem Paraffin ab, wenn man

dieses mit concentrirter Schwefelsäure reinigt. Um es zu erhalten, vermischt man das Brandöl mit seinem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und setzt das Gemisch der Wärme eines Wasserbades aus. Eupion und Paraffin scheiden sich ab und gelangen auf die Oberfläche, während das übrige Oel sich mit der Schwefelsäure verbindet und dieser eine schwarze Farbe ertheilt. Man scheidet sie ab und behandelt sie zum zweitenmale mit ihrem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, der man $^1/_8$ Salpeter zugesetzt hat, und destillirt das Gemisch, bis $^3/_4$ des Oels übergegangen sind. Gewöhnlich bleibt Paraffin zurück. Die Salpetersäure zerstört das zurückgebliebene fremde Oel, dessen letzte Antheile einer neuen Behandlung bedürfen, um vollständig entfernt zu werden. Man behandelt das Oel abwechselnd mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Kalilauge, bis die letztere davon keine braune Farbe mehr bekommt. Darauf destillirt man es mit Wasser und entwässert es im luftleeren Raum über Schwefelsäure. Es ist vollkommen rein, wenn es mit Kalium gekocht werden kann, ohne den Glanz desselben zu zerstören. Um es aber von diesem Grade der Reinheit zu bekommen, ist man gewöhnlich genöthigt, darin einige Stücke von Kalium zu erhitzen, so lange dieses daraus braune Flocken abscheidet.

Auf den Grund späterer Versuche hat Reichenbach angegeben, dass es am leichtesten und reinsten aus den Destillationsproducten von Rüböl erhalten werde. Dieses Oel wird aus einer eisernen Retorte bei einem möglichst starken Feuer destillirt, so aber dass es nicht übersteigen kann. Das im Anfange Uebergehende, so wie auch das zuletzt Destillirende fängt man besonders auf, weil sie gewöhnlich erstarrende Substanzen enthalten. Das Uebrige ist flüssig und erhält sich auch flüssig, und das spec. Gewicht davon ist 0,86. Durch Umdestillirung erhält man es so dünnflüssig, wie Wasser, von blassgelber Farbe und 0,83 spec. Gewichte. Ohne alle Anwendung von Reagentien kann es durch blosse Rectification von 0,77 spec. Gewicht erhalten werden. Wird das Brandöl nun mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, damit wohl geschüttelt, und wieder davon abdestillirt, sodann mit Kalilauge gewaschen, und endlich nach den bereits bekannten Vorschriften mit Schwefelsäure, Salpeter und Kali

mehrfach abwechselnd behandelt, so bekommt man es von einem spec. Gewicht = 0,70. Als es hierauf bei einer + 50° nicht übersteigenden Temperatur destillirt und aufs Neue bei + 36° so rectificirt wurde, dass in einer Minute höchstens 1 bis 2 Tropfen übergingen, so wurde es von 0,685 spec. Gewicht erhalten, und nach erneuerter Rectification bei einem gleichen Wärmegrad über Chlorcalcium, besass es ein spec. Gewicht = 0,655. In diesem Zustande besitzt es folgende Eigenschaften: Es ist farblos, wasserklar, besitzt eine sehr geringe lichtbrechende Kraft, und ein Lichtzerstreuungsvermögen, welches weit unter dem des Wassers liegt. Es hat einen angenehmen Blumengeruch, *aber* keinen Geschmack. Man empfindet auf der Zunge nur eine Kühlung. Es fühlt sich weder fettig noch rauh an. Seine Leichtflüssigkeit übertrifft die aller anderen Flüssigkeiten. Sein spec. Gewicht = 0,655 bei + 20° und 0m,716 Barometerhöhe. Bei demselben Druck kocht es bei + 47°. Aber dieser Kochpunct kann sehr variiren, und das Eupion, welches nach der ersten Vorschrift mit Paraffin erhalten wird, hat + 169° Kochpunct, und es sieht aus, als könnten im Uebrigen gleich zusammengesetzte und mit gleichen Eigenschaften versehene Arten dieser Oele im spec. Gewicht und im Siedepuncte gar sehr variiren, wobei ein grösseres spec. Gewicht immer mit einem höheren Siedepuncte verbunden ist, in so fern z. B. das Eupion, welches bei + 169° siedet, bei + 22° ein spec. Gewicht von 0,74 hat. Durch Wärme dehnt es sich mehr aus, als die meisten Körper, ungefähr 1⅓ Procent seines Volums für jeden Thermometergrad. Es breitet sich nicht auf der Oberfläche des Wassers aus, und seine Kapillarität verhält sich zu der des Wassers, wie 37,83 : 100. Es ist ein Nichtleiter für die Elektricität. Es ist vollkommen neutral, verändert sich nicht bei der Aufbewahrung; auch Licht trägt zu seiner Zerstörung nichts bei. Es brennt mit einer hellen, leuchtenden Flamme. Es ist in Wasser unlöslich, mischt sich mit wasserfreiem Alkohol in allen Verhältnissen, löst sich aber wenig in Alkohol von 0,82 spec. Gewicht. Eben so mischt sich das Eupion auch in allen Verhältnissen mit den Aetherarten und einem grossen Theil der fetten und flüchtigen Oele.

Das Eupion löst ein wenig Schwefel und Phosphor auf,



jedoch mehr in der Wärme als in der Kälte; Chlor, Brom und Jod verbinden sich damit ohne dasselbe zu zersetzen, und die beiden letzteren werden von Eupion aus Wasser ausgezogen. Kalium wird durch Eupion nicht verändert und kann darin verwahrt werden. Unorganische concentrirte Säuren wirken darauf weder lösend noch zersetzend. Alkalien lösen es nicht, wenn es nicht mit einem anderen Körper, z. B. mit Kreosot, vermischt ist; leicht reducirbare Metalloxyde haben darauf keinen Einfluss. Das Eupion löst weder Salze, noch vegetabilische Salzbasen, noch im Allgemeinen Harze auf; mit Copaivabalsam aber lässt es sich mischen. Caoutchouc schwillt darin schnell auf, wird aber nicht davon aufgelöst. Caffeïn und Piperin werden davon aufgelöst, und können daraus krystallisirt erhalten werden. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass das Eupion zu den indifferentesten Körpern gehört, und sich nur mit verschiedenen fetten Substanzen und Aetherarten mischen lässt, mit Ausschluss der meisten übrigen einfachen und zusammengesetzten Körper.

Das Eupion ist von Hess analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,57 | 5 | 83,617 |
| Wasserstoff | 16,41 | 12 | 16,383 |

Nach der Untersuchung von Hess ist es ganz und gar ein Product des Einflusses von Schwefelsäure auf Brandöle. Die Zusammensetzung dieser kann nach Hess durch $6C + 12H$ vorgestellt werden. Werden sie mit Schwefelsäure behandelt, so wird ein Theil von diesen Oelen gänzlich zerstört, in einem anderen Theil 1 Atom Kohlenstoff auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und das Oel in Eupion verwandelt, während sich 1 At. Kohlensäuregas und 2 A. schwefligsaures Gas entwickeln.

Ich habe nun im Zusammenhange die eigenthümlichen Körper abgehandelt, welche Reichenbach aus den Producten der trocknen Destillation vom Buchenholz ausgezogen hat. Aus den Bereitungsprocessen selbst sieht man ein, dass noch Vieles als unbekannt darin übrig bleibt, was bei diesen Bereitungen theils ununtersucht abgeschieden, theils von den Reagentien zersetzt worden ist. Unter diesen befinden

sich flüchtige Oele, welche theils zerstört und verharzt werden, theils unveränderliche sind. Ueber diese wissen wir noch sehr wenig oder nichts. Von den bei der trocknen Destillation hervorgebrachten flüchtigen Oelen ist bis jetzt nur eins genauer untersucht worden. Dieses ist das Oel, welches in dem Holzspiritus enthalten ist. Nach Kane wird es daraus auf die Weise abgeschieden, das man concentrirten aber weiter nicht gereinigten Holzgeist mit Chlorcalcium sättigt und die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt, wobei das Oel mit einer Portion Holzgeist übergeht, aus dem man es durch Wasser abscheidet. Als dieses Oel für sich destillirt wurde, ging anfänglich ein wenig Mesit und Holzgeist über, und darauf, nachdem die Vorlage gewechselt war, das Oel bei einem ziemlich hohen Siedepuncte. Es besitzt einen eigenthümlichen, harzartigen, gewürzhaften Geruch, ist farblos, dünnflüssig, und nicht besonders flüchtig. Aus der Luft saugt es Sauerstoff ein und wird gelb. Kane fand das farblose Oel zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,78 | 20 | 84,18 |
| Wasserstoff | 10,79 | 30 | 10,32 |
| Sauerstoff | 5,43 | 1 | 5,50 |

Es ist also $= C^{20}H^{30} + O$. Das durch 24stündiges Aussetzen an die Luft gelb gewordene Oel fand er der Formel $C^{40}H^{60} + 3O$ entsprechend zusammengesetzt. Diese mit bestimmten Proportionen übereinstimmende Zusammensetzung dürfte jedoch nur scheinbar sein, und das gelbe Oel, gleichwie andere verharzbare Oele, von einem neuen, nicht flüchtigen Product in dem noch unveränderten Theil desselben aufgelöst, ausgemacht werden. Da das Harz von Pinusarten $= C^{20}H^{30} + 2O$ ist, so könnten diese Oele als höhere Oxydationsstufen von demselben Radical betrachtet werden $= R + O$, $2R + 3O$ und $R + 2O$.

Noch zwei andere Stoffe sind von Laurent in dem am wenigsten flüchtigen Theil des Theers entdeckt worden; er nennt sie *Chrysen* und *Pyren*. Man destillirt in einer Glasretorte $^4/_5$ vom Theer ab, füllt das zurückbleibende $^1/_5$ in eine kleinere Retorte und destillirt weiter. Was zuerst übergeht und beim Erkalten nichts absetzt, wird weggenommen und das Destillat erst aufgesammelt, wenn sich darin krystallini-

sche Schuppen zeigen. Diese sind Pyren. Man feuert weiter und erhöht die Temperatur so weit, bis zuletzt nur Kohle übrig ist. Zuletzt kommt dann eine rothgelbe Substanz, die sich in dem Halse der Retorte und zum Theil in dem der Vorlage absetzt. Diese Substanz ist Chrysen, verunreinigt durch ein dickes Brandöl, Pyren und einen rothen Körper. Der Retortenhals wird abgeschnitten und inwendig mit Aether befeuchtet, worauf sich das Chrysen vermittelst eines Drahts ablösen lässt. Man zerreibt es hierauf mit Aether, welcher das Rothfärbende, nebst dem Oel und Pyren auflöst und das Chrysen in Gestalt eines gelben Pulvers zurücklässt.

*Chrysen.* Es wird auf einem Filtrum so lange mit Aether gewaschen, bis es rein gelb ist, ohne Stich in's Rothe oder Grüne. Nach dem Trocknen ist es ein geschmack- und geruchloses Pulver. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen + 230° und 235°; beim Erkalten erstarrt es zu einer aus platten Nadeln verwebten Masse von dunklerer Farbe, als die des Pulvers. Bei höherer Temperatur kann es sublimirt werden mit Zurücklassung von nur wenig Kohle. Auf glühenden Kohlen verbrennt es. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, und fast unlöslich in Aether. Von kochendem Terpenthinöl wird es sehr wenig gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Gelöste in gelben Flocken ab. Brom entwickelt daraus Bromwasserstoffsäure und bildet damit einen bromhaltigen, beim Erhitzen zerstört werdenden Körper. Von concentrirter Schwefelsäure wird es rothbraun und stellenweise violett; beim Erwärmen löst es sich darin mit einer schönen dunkelgrünen Farbe auf. Sehr wenig Chrysen reicht hin, diese Farbe hervorzubringen. Nach Laurent besteht das Chrysen aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 94,83 | 3 | 94,25 |
| Wasserstoff | 5,18 | 2 | 5,30 |

Laurent bemerkt, dass die gelben sublimirten Körper, die unter gleichen Umständen aus anderen Substanzen, wie z. B. Bernstein, zu Ende ihrer Destillation erhalten werden, kein Chrysen sind, sondern sich in ihren Eigenschaften wesentlich davon unterscheiden.

Wird Chrysen mit siedender Salpetersäure behandelt, so schwillt es auf und wird roth unter Entwickelung rother

Dämpfe. Nach beendigter Einwirkung der Säure bleibt eine theils pulverige, theils etwas zusammenhängende rothe Substanz zurück, die schwerer ist als die Säure. Die Säure ist rothgelb und Wasser fällt daraus gelbe Flocken. Man gibt sie zu dem ungelösten Rückstand, den man zuerst mit Wasser und hierauf mit Alkohol auskocht. Was nun zurückbleibt, sieht wie Quecksilberoxyd aus. Es ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Von kalter Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe gelöst. Kalihydrat, in Alkohol gelöst, nimmt einen Theil davon mit brauner Farbe auf. Auf glühenden Kohlen brennt es mit schwacher Detonation ab und gibt gelbe und rothe Dämpfe. Dasselbe ist der Fall beim raschen Erhitzen in einem Glasrohr, wobei es vor der Detonation schmilzt und sich aufbläht. Es war zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,31 | 12 | 59,8 |
| Wasserstoff | 2,33 | 6 | 2,4 |
| Stickstoff | 11,66 | 2 | 11,7 |
| Sauerstoff | 26,70 | 4 | 26,1 |

Es scheint demnach zu bestehen aus:

$$\begin{array}{lcl} \text{1 At. eines organ. Oxyds} & = & 12C + 6H \qquad\quad + O \\ \text{1 At. salpetriger Säure} & = & \qquad\qquad 2N + 3O \\ \hline & & 12C + 6H + 2N + 4O \end{array}$$

Laurent nennt diese Substanz Nitrite de chrysenase.

Aus dem Alkohol, womit dieselbe ausgekocht wurde, fällt Wasser eine gelbe, analog zusammengesetzte, aber noch nicht näher untersuchte Verbindung.

Da das Idrialin dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Chrysen hat, so versuchte Laurent, ob nicht auch ersteres mit Salpetersäure ein ähnliches Product gebe. In der That war das ganze Verhalten und das daraus entstehende Product gleich, aber letzteres anders zusammengesetzt. Das mit Salpetersäure aus Idrialin gebildete rothe Pulver hatte folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,145 | 15 | 64,50 |
| Wasserstoff | 2,995 | 8 | 2,82 |
| Stickstoff | 10,500 | 2 | 9,98 |
| Sauerstoff | 22,360 | 4 | 22,70 |

Es scheint also zu bestehen aus:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 At. eines organ. Oxyds | = | $15C + 8H$ | $+ O$ |
| 1 At. salpetriger Säure | = | | $2N + 3O$ |
| | | | $15C + 8H + 2N + 4O$ |

*Pyren* wird erhalten, wenn der Aether, womit das Chrysen ausgewaschen wurde, mit dem überdestillirten Oel, woraus sich das Pyren abgesetzt hat, vermischt wird. Der Aether löst das Brandöl und etwas Pyren auf, welches sich aus der einige Stunden lang bis zu 0° abgekühlten Lösung wieder absetzt. Das Liquidum wird abgegossen und die abgesetzten Schuppen von Pyren durch Abfiltriren und nachheriges vorsichtiges Pressen zwischen Löschpapier von dem Oele befreit. Hierauf wird es destillirt und dabei nur die ersten 4/5 aufgefangen, die man mit etwas Aether vom Oel befreit und darauf im kochendem Alkohol auflöst; beim Erkalten krystallisirt das Pyren heraus. Es hat gewöhnlich eine gelbliche Farbe, die von einem Rückhalt von Chrysen herrühren kann. Nach dem Trocknen sieht es wie Talkpulver aus; unter dem zusammengesetzten Microscop erscheint es in rhomboidalen Tafeln krystallisirt. Es schmilzt zwischen + 170° und 180° und erstarrt blättrig krystallinisch. Es lässt sich unverändert überdestilliren; sein Dampf ist geruchlos. Es gleicht sehr dem Paranaphtalin, dessen Zusammensetzung, $C^5H^4$, es hat; allein sein Verhalten zu Salpetersäure ist ganz anders; das Paranaphtalin gibt nämlich ein stickstofffreies Product, während das Pyren ein salpetrigsaures organisches Oxyd bildet.

Wird Pyren mit Salpetersäure gekocht, so tritt rasch wechselseitige Zersetzung ein und das neue Product scheidet sich als ein dickes rothbraunes Oel auf die Oberfläche aus. Es wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und getrocknet. Es sieht nun wie Gummigutt aus, nur etwas röther, und so leicht schmelzbar, dass es schon in kochendem Alkohol schmilzt. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether fast unlöslich. Beim Erhitzen verhält es sich wie die vorhergehenden salpetrigsauren Oxyde. Von Schwefelsäure wird es mit gelbbrauner Farbe gelöst. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 65,25 | 15 | 64,20 |
| Wasserstoff | 3,49 | 10 | 3,49 |
| Stickstoff | 9,34 | 2 | 9,80 |
| Sauerstoff | 22,76 | 4 | 22,51 |

Es besteht also aus:

1 At. eines organ. Oxyds $= 15C + 10H + O$

1 At. salpetriger Säure $= 2N + 3O$

$15C + 10H + 2N + 4O$

Laurent nennt es Nitrite de Pyrenase.

4. *Theer und Pech* (*Pix liquida* und *Pix sicca*) wird ein brenzliches Oel genannt, das gewöhnlich bedeutend mit unzerstörtem Harz gemengt ist und durch eine Art von abwärtsgehender Destillation der harzreicheren Theile mehrerer Pinusarten gewonnen wird. Diese Operation wird das Theerschwelen genannt, und man sammelt dazu solche Theile von Fichten und Tannen, welche viel Harz enthalten. Zu dieser Destillation macht man, an der Seite eines Bergabschusses, eine conische Grube mit nach unten gewandter Spitze, wo sie eine Oeffnung hat, die durch eine Rinne mit geringem Fall zu einem an der Seite angebrachten Reservoir leitet. Die Grube wird nun mit dem zerhackten Theerholz fast ganz gefüllt. An der Seite derselben hat man einen Rauchfang angebracht; und man deckt sie mit Aesten und darüber mit Torf und Erde zu, worin man einige Oeffnungen für den Zutritt der Luft lässt. Das Holz wird nun oben angezündet, das Feuer dann gedämpft, so dass es nur verkohlt und die Hitze sich von oben nach unten verbreitet. Dabei bildet sich in dem der Hitze am nächsten liegenden Holze eine Portion brenzliches Oel, welches vom Harze in dem darunter liegenden Holze aufgesogen wird, dasselbe flüssig macht, wo sie denn beide mit einander auf den Boden der Grube fliessen, von wo sie in die Rinne ausfliessen. Zu Anfang der Operation kommt viel Holzsäure mit einem dünneren Theer, dann aber beständig weniger Flüssigkeit und mehr consistenter Theer. Nachdem sich die Hitze allmälig bis zum Boden der Grube ausgebreitet hat, ist die Operation beendigt, und in der Grube bleibt eine glänzende, dichte und schwere Kohle zurück, die man Theerkohle nennt.

In Deutschland, wo das Holz grösseren Werth als bei

uns in Schweden hat, bedient man sich, statt der Grube, eines stehenden Cylinders von Eisenblech, der unten eine Ablaufrinne hat, und oben, nach Einfüllung des Theerholzes, luftdicht verschlossen werden kann; um denselben ist in kleinem Abstand ein anderer Cylinder gemauert, so dass nun zwischen beiden gefeuert werden kann. Auf diese Weise lässt sich die Hitze besser reguliren, und es geht weniger Theer verloren. Zu Anfang dieser Operation fliesst ein harzhaltiges Liquidum, die sogenannte Theergalle, aus, auf deren Oberfläche sich nach einiger Ruhe ein flüssiges, wenig gefärbtes Harz ansammelt, welches durch Destillation mit Wasser eine Art stinkenden Terpenthins (Kienöl *Oleum templinum* oder *Oleum pini*) gibt, und in dem Destillationsgefässe das sogenannte weisse Pech (*Pix alba*) zurücklässt. Es ist anzunehmen, dass dies durch die trockne Destillation aus dem Holze fast ohne Veränderung ausgetriebene Substanzen sind.

Der Theer ist eine zähe, braune, halbflüssige Masse von eigenem Geruch, die sich lange weich erhält, ohne zu erhärten. Er besteht aus mehreren mit Essigsäure verbundenen Brandharzen und aus Colophon, die sämmtlich theils in Terpenthinöl, theils in Brandölen zu der halbflüssigen Masse aufgelöst sind. Wird Theer mit Wasser angerührt, so bekommt dieses eine gelbe Farbe und den Geschmack des Theers, sowie die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Diese Auflösung wird Theerwasser, *Aqua picea*, genannt, und mitunter als Heilmittel, in der Gerberei zum Schwellen der Häute und mehrerem andern Behuf gebraucht. Der Theer ist übrigens in Alkohol und Aether löslich und lässt sich mit fetten und flüchtigen Oelen mischen.

Wird der Theer mit Wasser destillirt, so geht ein Gemenge von Terpenthinöl mit viel Brandöl und etwas Brandharz über, das braun ist und einen starken unangenehmen Geruch hat. Dieses Oel wird Pechöl genannt. Durch Umdestilliren mit Wasser wird es farblos. — In der Destillirblase bleibt eine geschmolzene Masse zurück, die beim Erkalten erhärtet und Pech (*Pix sicca* oder *navalis*) genannt wird. Das Pech wird indessen nicht gewöhnlich durch Destilliren mit Wasser bereitet, sondern man kocht den Theer in offenen Kesseln bei gelinder Wärme ein, wobei die we-

niger flüchtigen Theile des Pechöls auf im Rauchfange aufgehängten Reisbündeln aufgesammelt werden. Das so gesammelte Pechöl enthält indessen sehr viel Theer und ist so dickflüssig, dass es an den Reisern kleben bleibt. Es wird davon abgelöst und in Tonnen verwahrt.

Das Pech besteht aus Brandharz und Colophon, das Meiste ist jedoch Brandharz. Es ist bei + 33° weich, so dass es sich kneten und ausziehen lässt; und wird eine eben in den Händen geknetete Kugel von weichem Pech heftig auf den Boden geworfen, so zerspringt sie mit glasigem Bruch. Das Pech schmilzt in kochendheissem Wasser, ist in Alkohol und sowohl in kaustischen als kohlensauren Alkalien auflöslich.

Theer und Pech haben eine ausgedehnte Anwendung. Der Theer wird zu Wagenschmiere und zum Bestreichen von Holz- und Tauwerk, um den Einfluss von Wasser und Luft zu verhindern, angewendet. Eben so und zu noch vielem anderen Behuf das Pech. Dünner Theer und Pechöl werden, statt des fetten Oels, zur Gasbeleuchtung angewendet, und machen unstreitig das zweckmässigste und am wenigsten kostbare Material zu diesem Entzweck aus.

Eine Art von dünnem Theer wird in Russland aus Birkenholz gemacht, wo man denselben Deggut oder Doggert nennt und zum Einschmieren des Juftenleders anwendet. Es ist besonders die Birkenrinde, welche hierbei das meiste brenzliche Oel gibt.

5. *Kohle.* Bei Bereitung der Holzsäure bleibt das in Kohle umgewandelte Skelett des Holzes zurück. Diese Verkohlung wird übrigens auf mannigfaltige Art vorgenommen; oft nimmt man dabei auf die flüchtigen Producte keine Rücksicht, sondern lässt sie verloren gehen und macht nur die Kohle zum Gegenstand der Operation. Im Allgemeinen geschieht das Kohlenbrennen nach zwei verschiedenen Principien, nämlich entweder in einem verschlossenen Raum durch eine von aussen angebrachte Hitze, d. h. durch trockne Destillation, oder in einem nur bis zu einem gewissen Grade verschlossenen Raum, worin man einen Theil des eingelegten Holzes verbrennen lässt, um mit der dadurch erzeugten Hitze das übrige in Kohle zu verwandeln. Die erstere Art

wird die Verkohlung in Oefen, die letztere die Verkohlung in Meilern genannt.

*Verkohlung in Oefen.* *a)* Will man zugleich die Holzsäure gewinnen, so wird die Verkohlung in grossen Kasten von Eisenblech, mit luftdicht aufgesetztem Deckel, vorgenommen, die in einem zu ihrer Heitzung bestimmten gemauerten Ofen eingesetzt, mit Holz gefüllt, verschlossen und geheitzt werden, wobei man zugleich die sich entwickelnden Gase, nachdem sie durch den Kühlapparat gegangen und darin alles Condensirbare abgesetzt haben, in den Feuerraum leitet, wo sie verbrennen und dadurch bedeutend zur Ersparung an Brennmaterial beitragen. Wenn sich kein Gas mehr entwickelt und die Verkohlung beendigt ist, wird der Kasten vermittelst eines Krans aus dem Ofen gehoben und ein anderer eingesetzt. Sobald er erkaltet ist, werden die Kohlen herausgenommen. Hierbei sind die Kohlen das Nebenproduct, und die Holzsäure macht das Hauptproduct aus.

*b)* Aus dünnen Platten von Gusseisen werden grössere, parallelepipedische Räume gemacht, die geöffnet und luftdicht verschlossen werden können; unter ihrem Boden, und zum Theil auch an den Seiten, ist ein gemauerter Feuerraum, wodurch der Ofen geheitzt und wovon der Rauch um den obern Theil geleitet wird. In einen solchen Ofen wird das Holz gesetzt und durch die Hitze von aussen verkohlt. Man kann hierbei Vorrichtungen zum Auffangen der Holzsäure anbringen, und auch bei dieser Verkohlungsweise benutzt man das sich entwickelnde Gas zur Vermehrung der Hitze unter dem Ofen.

Diese Verkohlungsmethode gibt, ganz gegen das, was man im Voraus vermuthen sollte, schlechtere und weniger Kohle, als wenn die Luft Zutritt hat. Die Ursache hiervon ist, dass aller im Holze enthaltener Wasserstoff, da er nicht mit Sauerstoff in Berührung kommt und sich mit diesem verbinden kann, Kohlenstoff wegnimmt, während dagegen bei dem folgenden Prozess, wobei die Luft in einer gewissen Menge Zutritt hat, viel Wasserstoff auf Kosten der letzteren verbrennt und die Kohle, womit er sich sonst verbunden hätte, zurücklässt. Bei dieser Verkohlungsmethode bekommt man 82 Procent vom Volum des Holzes Kohle, was aber nur 23 Procent vom Gewicht des Holzes ausmacht, da sie

sehr porös ist. Zu dieser Verkohlung wird $^1/_5$ von dem im Ofen enthaltenen Holze verbraucht, die Hitze abgerechnet, welche das verbrennende Gas liefert. Mit Abzug dieses Holzes wird die Kohlenausbeute dem Volum nach 70, und dem Gewicht nach 20 Procent.

*Verkohlung in Meilern. a)* Die gewöhnlichen Kohlenmeiler können auf mehrfache Weise eingerichtet sein. Das allgemeine Princip ihrer Construction besteht darin, dass man das Holz entweder so zusammenstellt, dass es einen breiten und niedrigen, abgestumpften Kegel, einen stehenden Meiler, bildet, oder so zusammenlegt, dass es eine rundliche, fast gewölbte Masse, einen liegenden Meiler, ausmacht; und diese werden nun mit einer Bedeckung von Torf, Erde und Kohlengestiebe umgeben, so dass der Zutritt der Luft zum Holze verhindert wird. Der Meiler wird in der Mitte angezündet, und wenn er in Brand gerathen ist, verstopft man die Oeffnung und lässt nur hier und da Löcher zum Eintreten von frischer und zum Ausgang der verbrauchten Luft und von Rauch. Das Volum des Holzes nimmt bei dieser Verkohlung ungefähr um $^1/_3$ ab, dio Wände fallen dadurch nach und bekommen leicht Risse, die sogleich verstopft werden müssen. Bei guter Leitung des Meilers bekommt man nach beendigtem Brand ungefähr 70 Procent vom Volum des Holzes Kohlen; unter gewöhnlichen Umständen rechnet man indessen auf nicht mehr als 61 bis 65 Procent *).

*b)* Die gemauerten Meiler werden besonders in Frankreich angewendet. Man führt einen cylindrischen oder conischen Ofen von Mauersteinen auf, um den herum ein Erdwall aufgeworfen ist. Durch Röhren, welche nach Willkühr verschliessbar sind, wird die Luft zu dem unteren Theil des Meilers geleitet, und oben wird er mit einem luftdicht schliessenden Deckel von Eisenplatten bedeckt, woraus eine mehrere Zoll weite Röhre den Rauch ableitet, der durch

*) Oft bekommt man, nach den gemachten Berechnungen, weit weniger, z. B. 45 bis 48 Procent vom Volum des Holzes; dies ist indessen, wenn nicht offenbare Nachlässigkeit die Ursache ist, immer eine Folge von Verrechnung, wenn das Volum des Holzes nach dem Umfang des Meilers geschätzt, die Kohlen aber genau gemessen werden. Auf diese Weise sind die Vergleichungen gemacht, welche die Meilerverkohlung in ein so unvortheilhaftes Licht gesetzt haben.

mehrere mit einander in Verbindung stehende Fässer von Holz geleitet wird, und zuletzt durch einen Schornstein entweicht. Statt des Deckels von Eisen gebraucht man zuweilen eine Bedeckuug von Torf und Gestiebe, welche sich in dem Maase, als sich das Holz beim Verkohlen zusammenzieht, nachsenkt, und der Rauch wird durch eine, ungefähr aus derselben Höhe des Meilers ausgehende Röhre abgeleitet. Auf diese Art verbindet man in der Umgegend von Paris die Gewinnung der Holzsäure mit der Meilerverkohlung.

In Schweden hat neuerlich Hr. Schwartz einen Kohlenofen eingeführt, welcher nach demselben Princip wie die Meiler verkohlt, in dem aber die Verbrennungsproducte nicht aufwärts gehen, sondern sich in einer Rinne auf dem Boden des Ofens sammeln und durch Kanäle abfliessen, die zugleich den Rauch zu einem, in einiger Entfernung stehenden Schornstein leiten, und der Rauch nun die zum Auffangen der Holzsäure und des Theers bestimmten Reservoire passiren muss. Die Feuerung geschieht mit Holz in kleinen Oeffnungen auf den Seiten des Ofens. Die heisse und ihres Sauerstoffs beraubte Luft steigt im Ofen auf und verkohlt das darin befindliche Holz, worauf sie abgekühlt, von der aufsteigenden heissern verdrängt, und endlich in den Schornstein getrieben wird. Diese Art von Ofen hat vor den meisten Verkohlungsöfen den Vorzug, dass sie die Verkohlung ganz im Grossen gestattet; sie verbindet aber damit den allen Verkohlungsöfen gemeinschaftlichen Nachtheil, dass nicht selten das Holz von sehr weit hergebracht werden muss, wodurch also ihre Vortheile leicht verloren gehen. Theer und besonders Holzsäure werden in grosser Menge erhalten. Einige wenige solcher, in beständiger Wirksamkeit sich befindender Oefen könnten ganz Europa mit Holzsäure versehen, wenn die erhaltene Säure, mit Kalk gesättigt und zur Trockne eingekocht, ein Ausfuhrartikel werden würde. Sie könnte zu einem äusserst geringen Preis verkauft werden, wenn man die Einrichtung träfe, dass man die Hitze bei der Verkohlung zum Einkochen des holzsauren Kalkes anwenden könnte.

Die auf die eine oder andere Art gewonnenen Kohlen müssen vollständig verkohlt sein, d. h. alles verloren haben, was durch Hitze auszutreiben ist, müssen zusammenhängend

sein und beim Anschlagen klingen. Alle Brände müssen bei der nächsten Verkohlung von Neuem verkohlt werden.

Im Allgemeinen gibt alles völlig ausgetrocknete Holz 0,25 seines Gewichts Kohle; dies variirt aber bei den verschiedenen Holzarten zwischen 0,22 und 0,27 nach verschieden feuchtem Zustand und den verschiedenen in den Poren des Holzes enthaltenen fremden Stoffen. Nach den Versuchen von Karsten, soll auch die Schnelligkeit, mit welcher das Holz erhitzt wird, auf die Verschiedenartigkeit des Resultats Einfluss haben; denn derselbe fand, dass wenn das Holz beim Verkohlen sehr rasch bis zum Glühen erhitzt wird, man nur ²/₃ von der Kohlenmenge bekommt, die nach langsamem Erhitzen zurückbleibt.

Neuerlich hat Chenvreusse auf die Verschiedenheit der Eigenschaften der Holzkohle, je nachdem sie bei einer höheren oder niedrigern Temperatur verkohlt ist, aufmerksam gemacht. Er erhitzte Holz von trocknen Aesten in einer Retorte bei einer dem Rothglühen nahe kommenden, aber noch nicht so weit gestiegenen Temperatur, womit so lange angehalten wurde, als sich noch etwas flüchtiges entwickelte. Er nahm dann die Hälfte der Kohlen heraus und erhitzte dann den Rückstand bis zum Glühen. Bei Vergleichung der so erhaltenen beiden Arten fand er: *a)* dass die nicht geglühten Kohlen die Elektricität nicht leiten, mit Zink keine Contactselektricität geben, sehr schlechte Wärmeleiter sind und äusserst leicht verbrennen; *b)* dass die geglühten dagegen die Elektricität leiten, in Berührung mit Zink negativ werden, in dem Grade gute Wärmeleiter sind, als sie stark erhitzt wurden, und um so viel schlechter brennen, dass wenn gleich grosse Stücke angezündet und in Sauerstoffgas gebracht werden, das ungeglühte verbrannt ist, ehe noch das geglühte bis zur Hälfte verzehrt ist; *c)* dass sich die Kohlen beim Glühen von ¹/₄ bis ¹/₅ von dem Volum vor dem Glühen zusammenziehen, und dass sie vor dem Glühen Feuchtigkeit und Luft 10mal rascher aufsaugen, als nach dem Glühen, dass aber diese Absorption übrigens gleich gross bleibt, was gewöhnlich von 0,18 bis 0,20 vom Gewicht der Kohle beträgt. Diese Verschiedenheiten in den Eigenschaften der Kohle, je nach den verschiedenen Temperaturen, in denen sie gebildet wurde, scheint besonders auch in Beziehung

ziehung auf die Fabrication des Pulvers Aufmerksamkeit zu verdienen.

**Producte von der Destillation der Steinkohle.** Nachdem man in England und mehreren anderen Ländern die Gasbeleuchtung eingeführt hat, und man den grösseren Theil des Gases durch Destillation der Steinkohlen gewinnt, sind eine Menge von Nebenproducten erhalten worden, welche beachtet und angewendet zu werden anfangen.

*Steinkohlentheer und Steinkohlenöl.* Die Steinkohlen geben bei der Destillation weit weniger wasserhaltige Producte, als das Holz, und diese bestehen aus einer Auflösung von kohlensaurem und schwefligsaurem Ammoniak, die zur Bereitung von reinem kohlensauren Ammoniak und zu Salmiak benutzt werden. Das meiste, was in flüssiger Form übergeht, besteht aus reinem Theer, der im Aeusseren etwas dem Theer von Holz gleicht, im Geruch und vielen anderen Verhältnissen aber von demselben verschieden ist. Er ist wie der Holztheer eine Auflösung von Brandharz in Brandöl, aber dieses Brandharz ist nicht sauer, sondern statt dessen eine Verbindung von Brandharz mit Ammoniak. Wird dieser Theer mit Wasser destillirt, so bekommt man in der Vorlage ein dunkelgelbes, dem Petroleum nicht unähnliches Brandöl, welches auf einer, zugleich mit überdestillirenden Auflösung von kohlensaurem Ammoniak schwimmt. Bei wiederholter Destillation mit einer neuen Menge Wassers hinterlässt es noch etwas Brandharz und geht nun strohgelb über. Es besitzt dann einen starken, durchdringenden und eigenthümlichen Geruch, und hat mit Naphta oder Petroleum viel Analogie, von der wir auch gesehen haben, dass sie aller Wahrscheinlichkeit nach ein, wiewohl durch einen anderen Process entstandenes Product von Steinkohlen ist. Sein specifisches Gewicht ist 0,770, und es ist so flüchtig, dass es auf die Hand getropft, sehr schnell verdunstet und die Haut trocken lässt. Es brennt mit klarer und rusender Flamme; es löst Caoutchouc auf, welches nach Abdampfung des Oels bei + 100° Temperatur mit Beibehaltung seiner Elasticität, zurückbleibt. Diese Eigenschaft ist in England von **Macintosh** benutzt worden, welcher dieses Oel zur Auflösung von Caoutchouc im Grossen destillirt, um damit die schon pag. 105 Bd. VII. erwähnten wasserdichten Zeuge zu verfertigen.

**Blanchet** und **Sell** haben ein Steinkohlenöl analysirt, welches sie durch Abkühlung von Naphtalin befreiten und hierauf über Kalkhydrat rectificirten. Das spec. Gewicht war 0,911 und der Siedepunct bei + 160°. Sie fanden es zusammengesetzt aus: 88,94 Kohlenstoff und 9,15 Wasserstoff, und bei einem anderen Versuche aus 89,36 Kohlenstoff und 9,00 Wasserstoff. Hier waren also 2 Proc. Verlust. Dieses Oel besass die Eigenschaft, durch verdünnte Schwefelsäure so verändert zu werden, dass sich eine rothe Auflösung bildete, während sich ein Oel abschied, das nicht brenzlich, sondern aetherartig roch. Ausserdem bildete es mit Schwefelsäure eine Säure, die sich ohne Fällung mit Baryt sättigen liess.

**Runge** hat bei einer Untersuchung des Brandöls von Steinkohlen 3 basische und 3, wenn nicht saure, doch wenigstens elektronegative Oele gefunden, denen er nach der Farbe, die sie bei einer gewissen Reaction annehmen, Namen gegeben hat, z. B. Kyanol, Leukol, Pyrrol, von Oleum Oel, und *κυανος*, blau, *λευκος*, weiss und *πυῤῥος* roth; Rosolsäure von **roseus**, roth; Karbolsäure von Carbo, Kohle, alle mit Hinzufügung der ersten Sylbe von Oleum, *Oel*. Das Steinkohlenöl wird zuerst einmal über Kupferoxyd rectificirt und darauf den unten näher angegebenen Behandlungen unterworfen.

*Kyanol*, Blauöl (nach seiner Eigenschaft, durch Aufnahme von Sauerstoff mittelst basischer unterchlorigsaurer Kalkerde blau gefärbt zu werden) ist eine ölartige, flüchtige Salzbase, die auf folgende Weise erhalten wird: Man vermischt 12 Th. Steinkohlenöl, 2 Th. Kalk und 50 Th. Wasser, und lässt das Gemisch 8 Stunden lang stehen, während man es sehr oft durchschüttelt. Hierauf trennt man die Lösung in Wasser, mit der wir es hier eigentlich zu thun haben, von Oel, und destillirt sie, bis davon die Hälfte übergegangen ist. Aus dieser Hälfte wird nun das Kyanol von Ammoniak getrennt, so wie auch von drei anderen ölartigen Körpern, nämlich von Leukol, Karbolsäure und Pyrrol, von welchen nachher geredet werden soll.

Zu diesem Endzweck wird das Destillat, so wohl das Oel wie das zugleich übergegangene Wasser, mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Durch Destillation werden jetzt



Karbolsäure und Pyrrol abgeschieden, während Kyanol und Leukol, die beide Salzbasen sind, von der Säure zurückgehalten werden. Man muss diese Destillation so lange fortsetzen, bis einige Tropfen des Uebergehenden sich nicht mehr roth, braun oder gelb färben, wenn man sie mit starker Salpetersäure vermischt.

Der Rückstand in der Retorte ist gelb. Man übersätsättigt ihn mit kaustischem Natron und destillirt, wobei die Basen mit Wasser übergehen. Das Destillat wird mit Essigsäure übersättigt und wieder destillirt. Jetzt destilliren essigsaures Kyanol und essigsaures Leukol mit Wasser, während in der Flüssigkeit der Retorte essigsaures Ammoniak zurückbleibt. Man unterbricht die Destillation, wenn ein Tropfen des Ueberdestillirenden auf einem Stück Tannenholz keine gelbe Farbe mehr hervorbringt.

Um die beiden Basen von einander zu trennen, müssen sie in oxalsaure Salze verwandelt werden, was durch Destillation über Oxalsäure erreicht wird, von der man ein wenig weniger anwendet, als nöthig ist, oder man muss neue Portionen der essigsauren Salze wieder aufgiessen, so dass alle Oxalsäure gesättigt wird. Hierbei destillirt zuerst Essigsäure allein, und dann, wenn die essigsauren Basen im Ueberschuss zugesetzt werden, auch diese. Die in der Retorte fast eingetrocknete Salzmasse enthält nun einen braunen Farbstoff, vermischt mit oxalsaurem Ammoniak, Kyanol und Leukol. Sie wird pulverisirt, mit sehr wenig 85procentigem Alkohol behandelt und auf ein Filter gebracht. Der Alkohol löst den Farbstoff und lässt die Salze weiss zurück, zu welchem Zweck man kleine Mengen Alkohol noch nachtropft, bis der durchfliessende fast farblos ist. Jetzt laugt man das Salz mit noch mehr Alkohol aus, und sammelt diesen besonders. In diesem Alkohol sind nun die beiden ölartigen Basen mit Oxalsäure verbunden aufgelöst, und zweifach oxalsaures Ammoniak ist ungelöst zurückgeblieben. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisiren jene oxalsauren Salze getrennt; um sie jedoch besser zu trennen, löst man das trockne Salz in sehr wenigem heissen Wasser bis zur Sättigung und lässt die Lösung krystallisiren. Dabei schiesst ein Salz in schönen, farblosen Nadeln an, welche oxalsaures Leukol sind, und nach längerer Zeit krystallisiren aus der rückstän-

digen Mutterlauge breite Blätter, deren Farbe sich ins Braune zieht, und welche oxalsaures Kyanol sind. Man trennt diese beiden Salze so vollständig, wie möglich, und krystallisirt ein jedes für sich um. Das Leukolsalz ist leicht von Kyanol zu befreien, aber schwieriger ist die Scheidung der letzten Spuren des Leukols von dem Kyanolsalze; als Probe dass dieses vollständig geschehen ist, gibt Runge an, dass wenn das oxalsaure Salz auf der Haut gerieben werde, kein phosphorartiger Geruch entstehen dürfe, welcher sonst durch das Leukolsalz bewirkt werde. Der braune Farbstoff wird am besten durch Lösen in Alkohol getrennt, weil derselbe gewöhnlich unter Efflorescenz den Farbstoff beim Verdunsten an die äussersten Kanten des Salzes führt. Werden diese oxalsauren Salze nun mit einer Lauge von kaustischem Kali oder kohlensaurem Natron destillirt, so gehen die Basen mit den Wasserdämpfen über, ein grosser Theil wird auch in dem verdichteten Wasser aufgelöst und kann daraus mit Aether ausgezogen werden, welcher sie bei der freiwilligen Verdunstung zurücklässt.

Das Kyanol hat folgende Eigenschaften: Es ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von einem schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und verdunstet leicht in der Luft. Es enthält in seiner Mischung auch Stickstoff, den man leicht darin nachweisen kann, wenn man das schwefelsaure Salz desselben durch trockne Destillation zersetzt, wobei Ammoniak erzeugt wird. Es ist im Wasser, Alkohol und Aether löslich, und diese Auflösungen können nicht ohne Verlust an Kyanol verdunstet werden. Es zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben und seine Dämpfe bilden mit den Dämpfen von Salzsäure keine weisse Nebel. Aber es verbindet sich mit Säuren zu neutralen Salzen, von welchen die meisten krystallisirt erhalten werden können. Seine basischen Eigenschaften sind jedoch nicht so stark, dass es aus den meisten Metalloxydsalzen die Oxyde ausscheiden könnte. Indessen wird dadurch das neutrale, wie basische essigsaure Bleioxyd getrübt. Es wird durch Salpetersäure zerstört, aber nicht durch Schwefelsäure, wenigstens nicht bei einer Temperatur, die nicht + 100° übersteigt. Alkalien zerstören es nicht. Von basischer unterchlorigsaurer Kalkerde wird das Kyanol durch Oxydation in eine Säure verwandelt, deren

Verbindung mit überschüssiger Kalkerde eine prächtig veilchenblaue Farbe annimmt. Diese Farbe wird durch Säuren in Roth verwandelt, wie blaue Pflanzenfarben im Allgemeinen; durch mehr Kalkerde wird sie aber wieder blau. Dieses Verhalten gleicht Reichenbach's Pittakall, und vielleicht ist das so hervorgebrachte Blau dasselbe. Durch zuviel Säure, so wie durch freies Chlor wird die Säure zerstört und in eine braune Substanz verändert. (Mit 2 Th. Kyanol, 1 Th. Chlorkalk und 20 Th. Wasser gelingt der Versuch am besten). Eine andere charakteristische Reaction besteht in der Eigenschaft, Tannenholz gelb, bis ins Dunkelgelbe, zu färben. Ein fünfhunderttausendtel Gran Kyanol mit 1 Tropfen Wasser bringt schon diese Reaction bemerkbar hervor. Dies kommt nicht der Holzfaser zu, sondern einer eigenthümlichen Substanz im Holze, welche daraus mit Alkohol ausgezogen werden kann. Dieselbe Substanz findet sich auch im Fliedermark, welches dadurch eben so gefärbt wird. Auch kommt sie in einigen anderen Holzarten vor. Die gelbe Farbe wird nicht durch Chlor zerstört. Eine Lösung des Kyanols in Aether bewirkt die gelbe Färbung auf Holz nicht, wenn nicht Salzsäure zugefügt wird, aber die Lösung der Kyanolsalze bringt sie um so stärker hervor, je stärker die mit dieser Base verbundene Säure ist, und Wärme erhöht die Farbe. Dieses ist im Gegensatz zu dem Verhalten zum Chlorkalk, welcher von diesen Salzen nicht gelb wird, wenn die Base nicht in grossem Ueberschuss vorhanden ist. Wenn zu einer Portion einer, auf einer Porcellanscheibe eingetrockneten Lösung von Chlorkalk ein Tropfen eines Kyanolsalzes gesetzt wird, so entsteht ein gelber Fleck, von einer Kyanollösung aber ein blauer mit rosenrothen Puncten.

Kyanolsalze. Diese werden am besten erhalten, wenn man die Säuren mit dieser im Ueberschuss zugesetzten Base sättigt und die Lösung freiwillig verdunsten lässt. Sie reagiren sauer. Das *schwefelsaure Kyanol* erhält man in Gestalt einer weissen, an der Luft unveränderlichen Salzmasse. Es erträgt + 100° ohne zersetzt zu werden; aber in höherer Temperatur wird es unter Entwickelung von Wasser, schwefliger Säure und schwefligsaurem Ammoniak verkohlt. Das *salpetersaure Kyanol* krystallisirt in farblosen Nadeln, welche sich auch in feuchter Luft erhalten. Beim gelinden

Erhitzen verpufft es mit Hinterlassung von kohliger Masse. Es löst sich leicht im Wasser, Alkohol und Aether. Wird die Lösung in Alkohol verdunstet, so hinterbleibt das Salz braun gefärbt. Durch Wiederauflösung in Wasser verschwindet diese Farbe wieder. Für sich allein erträgt das salpetersaure Kyanol eine Temperatur von + 100°; aber es wird bei dieser Temperatur zersetzt, wenn ein Kupferoxydsalz zugegen ist, wobei die Masse schwarzgrün wird. Das *salzsaure Kyanol* krystallisirt leicht, und kann durch Sublimation gereinigt werden, wobei ein geringer kohliger Rückstand bleibt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. In Berührung mit einem salpetersauren Salze wird es zersetzt. Es besteht aus 20,63 Salzsäure und 79,37 Kyanol. Das *oxalsaure Kyanol* krystallisirt aus Wasser in breiten Blättern, aus Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln. Es erträgt + 100°, ohne zersetzt zu werden. Bei höherer Temperatur gibt es Wasser und Kyanol aus, worauf dann saures oxalsaures Kyanol sublimirt wird, obwohl etwas gelb gefärbt. Es ist weniger in Wasser, Alkohol und Aether löslich, als das vorhergehende. Ein Gran oxalsaures Kyanol ist hinreichend, wenn es im Wasser aufgelöst wird, eine Fläche von 20 Quadratfuss Tannenholz gelb zu färben. Das *essigsaure Kyanol* krystallisirt nicht, lässt sich aber leicht mit Wasser überdestilliren. Mit Kohlensäure verbindet sich das Kyanol nicht, sondern die Salze desselben werden durch kohlensaure Alkalien unter Entwickelung von Kohlensäure und Abscheidung von Kyanol zersetzt.

*Leukol.* Die Bereitung desselben ist oben bereits angegeben worden. Sein Name ist von λευκος, weiss, hergeleitet worden, weil es keine gefärbte Reactionen hervorbringt. Es ist nicht so studirt, wie der vorhergehende Körper. Es bildet eine ölartige Flüssigkeit, von durchdringendem Geruch, welcher durch Sättigung mit Säuren verschwindet. Es gibt besonders mit Oxalsäure ein schön krystallisirtes Salz.

*Pyrrol* ist ebenfalls ein etwas basischer ölartiger Körper. Seine Isolirung ist besonders schwierig. Man erhält es aus Steinkohlenöl kaum rein, ungeachtet seine Gegenwart mit Reactionsmitteln dargethan werden kann. **Runge** erhielt es, wiewohl nur in sehr kleinen Mengen, auf folgende Weise: Man befreit Knochenspiritus durch Filtration von

Oel, bringt ihn in eine Flasche und zersetzt ihn durch Schwefelsäure. Das Kohlensäuregas, welches dabei weggeht, fängt man entweder in kaustischer Kalilauge oder in Kalkmilch auf. Das Pyrrol dunstet mit der Kohlensäure weg und löst sich in der Flüssigkeit auf, woraus es durch Destillation erhalten werden kann, obwohl in Wasser aufgelöst, welches einen Rübengeruch besitzt. Das Destillat wird mit Salzsäure gesättigt und umdestillirt, wobei man eine farblose Flüssigkeit erhält, welche salzsaures Pyrrol ist. Aus dieser wird das Pyrrol durch Destillation mit kaustischem Kali abgeschieden.

Nach der unvollkommnen Beschreibung, welche bis jetzt darüber mitgetheilt worden ist, ist das Pyrrol in seinen reinen Zustande gasförmig und riecht wie Märksche Rüben. Es zeigt eine eigenthümliche charakteristische Reaction, welche darin besteht, dass ein Tannenholzspan, welcher mit Salzsäure befeuchtet und in einer Flasche über einer pyrrolhaltigen Flüssigkeit aufgehängt ist, davon dunkel purpurroth gefärbt wird, welche Farbe durch Chlor nicht zerstört wird. Papier und Leinen werden unter gleichen Umständen nicht gefärbt, und es ist nicht die Faser, sondern dieselbe im Holz enthaltene Substanz, welche mit Kyanol die gelbe Farbe gibt, die hier Ursache der Färbung ist. Die Gegenwart desselben in Steinkohlenöl entdeckt man, wenn das Oel mit ein wenig Salzsäure geschüttelt, und diese Säure hierauf auf einen Span von Tannenholz gestrichen wird, wodurch sich dieser sogleich hochroth färbt. Auch wird das Pyrrol durch Salpetersäure schön hochroth gefärbt.

*Karbolsäure.* Diese Säure wird erhalten, wenn 12 Th. Steinkohlenöl, 2 Th. Kalkerde und 50 Th. Wasser, nach Art der angeführten Bereitung des Kyanols, zusammen oft durchgeschüttelt und sich überlassen werden. Hierbei nimmt der Kalk die Karbolsäure auf, von dem sie durch Salzsäure abgeschieden wird, indem sie als braunes Oel dann aus der Flüssigkeit niederfällt. Sie wird mit Wasser gewaschen und mit Wasser auf's Neue destillirt. Wenn etwa ⅓ von dem Oel übergegangen ist, wird die Destillation beendet. Das Uebergegangene ist ziemlich reine Karbolsäure, und das in der Retorte Zurückgebliebene enthält andere Oele. Das Destillat wird mit so viel Wasser vermischt, bis darin das Oel

aufgelöst ist, und die erhaltene Lösung mit basischem essigsauren Bleioxyd gefällt; der entstandene, dem Chlorsilber ähnliche, käseartige Niederschlag ist basisches karbolsaures Bleioxyd; man wäscht ihn mit Wasser und destillirt ihn mit einer für das Bleioxyd äquivalenten Menge von, mit nur wenig Wasser verdünnter Schwefelsäure. Anfänglich geht ein milchiges Gemisch von Karbolsäure und Wasser über, worauf die reine Karbolsäure in ölartigen Tropfen folgt, die man für sich aufsammelt.

Man braucht selbst nicht mit basischem essigsauren Bleioxyd zu fällen, indem dabei beabsichtigt wird, die Karbolsäure von Kreosot zu trennen und solches nach Runge in dem Steinkohlenöl nicht enthalten sein soll. Man destillirt das oben erwähnte erste Drittheil nun noch einmal mit Wasser und rectificirt es hierauf mit Zusatz von 5 Procent Kalihydrat, wobei zuerst ein milchiges Gemisch von Karbolsäure und Wasser übergeht, und hierauf reine Karbolsäure, die man besonders auffängt. Die Karbolsäure ist nun eine ölartige Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Oft erhält man sie, aus unbekannter Veranlassung, in 2 Zoll langen, durchscheinenden Nadeln, welche bei + 15° nicht schmelzen, aber diese Säure wird in verschlossenen Flaschen, aus unbekannten Ursachen, wieder flüssig. Sie besitzt einen durchdringenden Geruch, welcher in verdünntem Zustande mit Bibergeil Aehnlichkeit hat. Ihr Geschmack ist höchst brennend und ätzend. Auf der Haut bewirkt sie ein brennendes Gefühl, und die damit betupfte Stelle wird durch Befeuchten mit Wasser weiss und aufgeschwollen. Nach einigen Tagen fällt die Epidermis ab. Ihre Dämpfe beschweren weder die Lungen noch die Augen. Die Karbolsäure hat ein specif. Gewicht von 1,062 bei + 20°. Sie kocht bei + 197°,5, ist entzündbar und brennt mit stark russender, gelber Flamme. Auf Papier macht sie Fettflecke, die aber allmälig wieder verschwinden. Sie röthet nicht Lackmus. Zeigt sie eine saure Reaction, so enthält sie Essigsäure. Die Karbolsäure ist auflöslich in Wasser, aber bei + 20° nehmen 100 Th. Wasser nur 3,26 Karbolsäure auf. Durch Kochsalz kann ein Theil der aufgelösten Säure wieder ausgefällt werden. Mit Alkohol und Aether mischt sie sich in allen Verhältnissen. Sie löst Schwefel mit gelber Farbe auf. Die in der Wärme

gesättigte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer fast weissen, krystallinischen Masse. Chlor röthet dieselbe, wobei sie aber unter Entwickelung von Salzsäuregas verändert wird; durch Destillation wird sie zwar wieder farbenlos, sie ist aber dann eine andere Flüssigkeit. Jod löst sich in der Karbolsäure mit rothbrauner Farbe. In Schwefelsäure wird sie ohne Röthung und Schwärzung aufgelöst, und Wasser fällt sie daraus nicht. Wird die Lösung gekocht, so färbt sie sich blas rosenroth. Durch Salpetersäure von 1,27 spec. Gewicht wird sie dunkelbraun und beim Umschütteln bildet sich ein schwarzes Harz, welches sich aus einer rothen Flüssigkeit abscheidet. Mit Kalium verwandelt sie sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas in karbolsaures Kali. Hiernach scheint sie chemisch gebundenes Wasser zu enthalten. Die Wirkung kann beim Umschütteln leicht in Explosion übergehen. Eine eigenthümliche Reaction, die dieser Säure angehört, besteht darin, dass, wenn ein Tannenholzspan in die Karbolsäure, oder in eine Lösung derselben in Wasser, und hierauf in Salzsäure getaucht wird, derselbe sich beim Trocknen dunkelblau färbt und dass diese Farbe nicht durch Chlor zerstört wird.

Die *karbolsauren Salze* mit alkalischen Basen sind farbenlose, leichtlösliche krystallisirende Verbindungen, die jedoch alkalisch reagiren. Alle karbolsauren Salze bringen auf Tannenholz, welches in Salzsäure oder Salpetersäure getaucht ist, jene blaue Farbe hervor, die nach einer halben oder ganzen Stunde ihre grösste Schönheit erhält. Eine zu concentrirte Lösung der Salze gibt eine weniger schöne und mit Braun gemischte Farbe, wenn Salpetersäure angewendet wird. Die Karbolsäure treibt nicht die Kohlensäure aus. Das *karbolsaure Kali* wird durch Vermischen der Säure mit kaustischem Kali erhalten, oder wenn man Kalium in der Säure sich oxydiren lässt. Es krystallisirt beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln. Es ist in Alkohol und in Wasser löslich. Bei der trocknen Destillation wird ein grosser Theil der Säure unverändert abgeschieden. Das *karbolsaure Ammoniak* wird durch Sättigung der Säure mit Ammoniakgas erhalten. Es ist ein farbloses flüchtiges Salz. Die *karbolsaure Kalkerde* wird durch Schütteln der Säure mit Kalkmilch dargestellt. Mit dieser Base bildet sie ein neutrales und ein basisches,

in Wasser lösliches Salz. In dem basischen Salz sind 100 Th. Säure mit 48,35 Kalkerde verbunden. Kohlensäure zersetzt zwar die Lösungen derselben, scheidet aber nicht alle Kalkerde aus. Wird die Lösung des basischen Salzes im Wasser in einem offenen Gefäss gekocht, so entweicht Karbolsäure, während kohlensaure und überbasische karbolsaure Kalkerde niederfallen und sich an das Gefäss fest ansetzen. Hierauf soll die Lösung das neutrale Salz enthalten. Es wird beim Abdunsten in offenen Gefässen zersetzt. Die concentrirte Lösung des basischen Salzes wird durch Alkohol gefällt, wenn dieser 90 Procent enthält und hinreichend zugesetzt wird. Der Niederschlag ist ein überbasisches Salz, und in der Lösung bleibt ein saures. Mit dem *Bleioxyde* bildet die Karbolsäure ein saures, ein neutrales und ein basisches Salz. Das neutrale Salz wird durch Eintröpfeln von basischem essigsauren Bleioxyd in eine Lösung der Karbolsäure in Spiritus erhalten, wobei man mit dem Eintröpfeln so lange fortfährt, als der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird, d. h. bis die Karbolsäure gesättigt ist. Dann überlässt man die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wodurch eine wasserhaltige Mutterlauge von neutralem essigsauren Bleioxyd, und ein leicht abzuscheidendes *Oel* erhalten wird, welches letztere das neutrale karbolsaure Bleioxyd ist. Von Alkohol wird es wieder aufgelöst, und durch Verdunstung daraus wieder erhalten; aber durch Wasser wird es zersetzt. Das Wasser nimmt nämlich fast bleifreie Karbolsäure auf und scheidet ein weisses basisches Salz ab. Das saure Salz wird erhalten, wenn man das basische Salz in einem Ueberschuss von Karbolsäure auflöst. Dieses wird an der Luft nicht zersetzt, sondern trocknet zu einem glänzenden Firniss ein, der völlig in Alkohol löslich ist, der aber von Wasser mit Hinterlassung von basischem Salz zersetzt wird. Durch Fällung einer Lösung der Karbolsäure mit basischem essigsauren Bleioxyd wird das basische Salz erhalten. Es bildet einen weissen, käseartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen zu einem weissen Pulver eintrocknet. Bei + 138° färbt es sich gelblich, und schmilzt bei + 200° zu einer schwarzgrauen, glänzenden Masse. Bei noch stärkerer Hitze destillirt ein wenig zersetzte Karbolsäure, mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Das bei + 200°

geschmolzene Salz enthält 65,08 Bleioxyd und 34,92 Karbolsäure.

Die Karbolsäure verhält sich zu mehreren organischen Substanzen auf eine eigenthümliche Art. Sie löst bei + 100° ein wenig Indigblau auf, und dieses wird in der Auflösung nach einigen Tagen durch den Einfluss der Luft und des Lichts gebleicht. Alkohol fällt aus der Lösung den Farbstoff nicht, wenn nicht sehr viel zugesetzt wird. Mischt man die Lösung mit Aether, so verliert sie schon nach ein Paar Stunden ihre Farbe. Caoutchouc schwillt weder darin auf, noch wird es darin aufgelöst, auch nicht beim Kochen. Bernstein wird zu einem sehr geringen Theile, Colophonium und Copal werden dagegen vollständig und leicht aufgelöst. Karbolsäure zu Alkohol gesetzt, macht Copal darin löslich, aber die Lösung hinterlässt ihn beim Eintrocknen als eine weiche und zu Firnissen nicht anwendbare Masse. Die im Wasser gelöste Karbolsäure ist für Pflanzen und Thiere schädlich. Ein Blutegel wird darin weiss und stirbt innerhalb einigen Minuten. Eine concentrirte Lösung von Leim wird durch eine Lösung der Karbolsäure gefällt, anfänglich löst sich der Niederschlag wieder auf, aber am Ende scheidet sich der Leim in weissen Flocken ab. Trockner Leim schwillt darin nicht auf, sondern verwandelt sich in eine weisse, zähe, klebrige Masse, welche mit Wasser zu einem Brei angerührt werden kann, sich aber weder in kaltem noch heissem Wasser auflöst. Sie lässt sich schmelzen und riecht dabei nach Karbolsäure, gelatinirt hierauf aber nicht, sondern ist zuerst fadenziehend und trocknet sodann zu einer harten Masse ein, welche aus Leim und Karbolsäure besteht. Eiweiss wird durch Karbolsäure coagulirt, auch wenn eine Lösung nicht mehr, als 1 Proc. davon enthält. Das Coagulum ist in einem Ueberschuss von Eiweiss löslich. Milch gerinnt davon nicht, aber es scheiden sich einige Flocken daraus ab. Eine aufgequollene Haut wird in einer Lösung der Karbolsäure in Wasser nicht gegerbt, aber die Haut fault nachher nicht mehr. Faule thierische Substanzen verlieren ihren stinkenden Geruch dadurch auf der Stelle. Die fleischigen Theile ziehen sich zusammen und erhärten. In allen diesen Fällen vereinigt sich die Karbolsäure mit den thierischen Substanzen, und die Gegenwart

derselben darin kann mittelst Salpetersäure erkannt werden, die damit sogleich die rothe Farbe hervorbringt, in welche die Karbolsäure durch diese Säure verwandelt wird.

Der Rückstand, welcher bei der Bereitung der Karbolsäure nach Abdestillirung bis zur Hälfte in der Retorte zurückbleibt, ist schwarz, zähe und besteht aus 2 Säuren, welche Runge *Rosolsäure* und *Brunolsäure* genannt hat. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht, so lange noch der Geruch nach Karbolsäure beobachtet wird, hierauf in sehr wenig Spiritus aufgelöst und diese Lösung mit Kalkmilch vermischt. Hierbei erhält man eine schöne, rosenrothe Lösung, welche rosolsaure Kalkerde ist, und eine braune Fällung, welche brunolsaure Kalkerde ist. Aus der rothen Lösung wird die Rosolsäure durch Essigsäure ausgeschieden und wiederum mit Kalkerde verbunden, wobei sich noch ein wenig brunolsaure Kalkerde abscheidet. Dieses muss noch mehrere Male wiederhohlt werden, bis bei einer neuen Lösung keine brunolsaure Kalkerde mehr abgeschieden wird. Sodann fällt man sie mit Essigsäure, wäscht sie ab und löst sie in Alkohol auf; beim Verdunsten desselben hinterbleibt sie dann in Gestalt einer festen, glasartigen, harten, orangerothen Masse. Sie verhält sich wie ein wahres *Pigment*, und gibt mit richtigen Beitzmitteln Farben und Lacke, welche an Schönheit mit denen von Saflor, Cochenille und Krapp wetteifern.

Die brunolsaure Kalkerde wird mit Salzsäure zersetzt. Die Brunolsäure muss mehrere Male mit Kalkerde verbunden und durch Salzsäure wieder ausgeschieden werden, um die Rosolsäure davon zu scheiden, die jedes Mal von der Kalkmilch ausgezogen wird, bis diese zuletzt sich nicht mehr färbt. Die Brunolsäure wird dann in kaustischer Natronlauge aufgelöst, durch Salzsäure wieder gefällt und in Alkohol gelöst. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt sie dann als eine asphaltähnliche, glasige, glänzende Masse zurück, die sich leicht zu Pulver zerreiben lässt. Die Verbindungen derselben mit Salzbasen sind braun und meistens unlöslich.

Reichenbach hat zu beweisen gesucht, dass mehrere von diesen Körpern identisch seien, mit denen die er bereits in den Destillationsproducten von Holz entdeckt habe. Die



Karbolsäure z. B. soll nichts anderes als Kreosot sein, und es kann nicht geläugnet werden, dass die Aehnlichkeit mit derselben so gross ist, dass diese Vermuthung wahrscheinlich zu sein scheint. Runge hat sich gegen Reichenbach's Einwürfe vertheidigt. Für den, welcher diese Destillationsproducte nicht unmittelbar vergleichen kann, ist es unmöglich, sichere Ueberzeugung darüber zu erhalten. Soviel scheint jedoch gewiss, dass, wenn die Angaben nicht fehlerhaft sind, Runge's und Reichenbach's Producte nicht alle identisch sein können.

*Naphtalin.* Der Steinkohlentheer enthält ausserdem noch einen Körper, der zuerst von Garden beobachtet, und nachher von Kidd ausführlich beschrieben und benannt worden ist. Man erhält denselben, wenn grössere Quantitäten von Steinkohlentheer für sich, ohne Wasser, bei einer sehr gelinden, allmälig verstärkten Wärme erhitzt werden; zuerst geht Brandöl allein über, dann kommt Brandöl mit aufgelöstem Naphtalin, und darauf sublimirt sich Naphtalin allein in Krystallen; und wird die Operation bei verstärkter Hitze fortgesetzt, so kommen zuletzt die Producte von der Zerstörung des Brandharzes.

Kidd erhielt dieses Product bei einem Versuche, den Steinkohlentheer zur Gasbeleuchtung anzuwenden. Er liess den Theer tropfenweise in einen glühenden Eisencylinder fallen, und fing die Zersetzungsproducte in einem Apparat auf, welcher die nicht gasförmigen condensirte und die gasförmigen weiter leitete. Der Steinkohlentheer setzt dabei eine Menge von Kohle ab, welche den Eisencylinder bald ausfüllt, und in der kalten Vorlage condensirt sich ein ammoniakhaltiges Wasser, welches zugleich etwas schwefelsaures Ammoniak und Salmiak enthält, und auf dieser Flüssigkeit schwimmt ein dunkler, fast schwarzer, aber ziemlich dünnflüssiger Theer, der sich von dem angewendeten darin unterscheidet, dass seine flüchtigen Producte, Brandöl und Naphtalin, die bei dem Durchgang durch den glühenden Cylinder gar nicht oder nur wenig zersetzt werden, darin in grösserer Menge im Verhältniss zum Brandharz als im gewöhnlichen Theer enthalten sind, dessen meistes Brandharz durch die Hitze zerstört worden ist. Als dieser Theer nachher für sich in einer gläsernen Retorte destillirt wurde, in-

dem man diese 48 Stunden lang in einer Temperatur zwischen + 60° und 70° hielt, so ging ein gelbes Oel und ein ammoniakalisches Wasser über, wovon jedes ungefähr ¼ vom Volum der in der Retorte destillirten Masse betrug. Mit derselben Temperatur wurde nachher noch 20 Stunden lang angehalten, wobei sich ungefähr ¼ vom Gewicht der Masse Naphtalin daraus sublimirte. Das erhaltene Oel, dessen spec. Gewicht 0,9204 war, kochte bei + 98°, und hinterliess beim Abdampfen ungefähr ⅙ seines Gewichts Naphtalin.

Das Naphtalin wird vom Oel durch Auflösen in Alkohol und langsames Erkalten oder freiwillige Verdunstung gereinigt und in Krystallen angeschossen erhalten. Es kann auch durch Sublimation gereinigt werden, wobei das Brandöl zuerst abdunstet.

Reichenbach hat gezeigt, dass das Naphtalin eigentlich nur entsteht wenn die Producte von der trocknen Destillation einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, z. B. durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Darum findet man es nicht in dem Holztheer, während man es doch, nach Ackermann, in Menge in dem Brandöl findet, welches sich in den Gasfabriken, wo zur Gasbereitung Theeröl oder liquider Theer angewandt werden, ansammelt. Andere Versuche scheinen auszuweisen, dass, wenn der Steinkohlentheer einer gelinden Oxydation ausgesetzt wird, sich Naphtalin in noch grösserer Menge bildet. In Betreff seiner Bildung hat Brooke bemerkt, dass es in grosser Menge aus Steinkohlentheer erhalten werden kann, wenn man ihn mit Wasser, unterchlorigsaurer Kalkerde und Schwefelsäure vermischt und destillirt. Brooke machte diese Beobachtung ganz zufällig an dem in einem offenen Gefässe befindlichen Gemenge, wobei das gebildete Naphtalin in solcher Menge mit dem Wasser abdunstete, dass nicht allein die Ränder des Kessels, sondern überhaupt Alles im Laboratorium mit einem Schnee davon bedeckt wurde. Eine Bereitungsmethode, welche diese Beobachtung von Brooke bestätigt ist von Laurent angegeben worden. Der Steinkohlentheer wurde destillirt, bis die Hälfte davon übergegangen war, und durch das so erhaltene Steinkohlenöl 4 Tage lang ein Strom von Chlorgas geleitet. Es entwickelte sich dabei Salzsäuregas, welches grossentheils in einer Vorlage con-

densirt werden konnte, indem sich darin eine saure weinrothe Flüssigkeit ansammelte. Nach beendigter Operation war das Oel schwarz wie Theer. Es wurde mit Wasser gewaschen, welches Salzsäure nebst einer anderen Substanz auszog, die von Ammoniak in Gestalt weisser Flocken gefällt wurde, die sich nach einigen Augenblicken zu grünen Kugeln von starkem, anhaltendem Geruch vereinigten. Sie wurde nicht weiter untersucht. Das schwarze Oel wurde dann destillirt, bis sich die Masse in der Retorte in eine poröse Kohle zu verwandeln anfing. Das übergegangene Oel wurde in einer Kältemischung bis zu — 10° abgekühlt und setzte eine grosse Menge Naphtalin ab, welches abfiltrirt, ausgepresst und durch Auflösen in kochendem Alkohol und Krystallisiren gereinigt wurde. Die Quantität war so bedeutend, dass Laurent glaubt, es könne zu einem sehr geringen Preis bereitet werden. Er macht es wahrscheinlich, dass das Naphtalin reichlicher aus altem, als aus frischem Steinkohlentheer erhalten werde. Auch hat Connel das Naphtalin, wahrscheinlich mit der Länge der Zeit gebildet, in grossen Krystallen in einer alten, lange ungebrauchten Gasbeleuchtungsanstalt gefunden.

Das Naphtalin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloser, durchsichtiger, krystallinischer Körper; es besitzt einen eigenthümlichen, in der Ferne nicht unangenehmen und dem der Syringa vulgaris nicht unähnlichen Geruch. Es schmeckt brennend und aromatisch. Beim langsamen Abdampfen krystallisirt es aus seiner Auflösung in Alkohol, so wie bei sehr langsamer Sublimation in einem Glaskolben, dessen Boden längere Zeit gelinde erwärmt wird, oder in einem langhalsigen Glaskolben, worin man es mit Wasser kocht, in dünnen rhombischen Tafeln. Wenn es aus einer Auflösung in 10 Th. Alkohol anschiesst, so spielen die Krystallschuppen, wie das chlorsaure Kali, mit allen Regenbogenfarben. Als Pulver fühlt es sich zart an; es sinkt im Wasser unter, verdunstet langsam in der Luft, die darnach riechend wird; es schmilzt leicht beim Erhitzen, und fängt bei + 82° zu erstarren an, wobei es krystallinisch wird; bei + 210° kommt es ins Kochen und sublimirt sich. Dumas fand seinen Schmelzpunkt = + 79° und seinen Kochpunkt = + 212°. Das Gewicht seines Gases fand er = 4,528. Mit Wasserdämpfen destillirt es

mit der grössten Leichtigkeit über, und kann auf diese Weise am leichtesten von fremden nicht flüchtigen Einmischungen gereinigt werden. In offener Luft entzündet es sich schwer und verbrennt mit rusender, leuchtender Flamme und unter Absetzung von ausserordentlich viel Rus, der rund herum in Flocken niederfällt, Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in kaltem Wasser unlöslich, wird aber von kochendem wenigstens in solcher Menge aufgenommen, dass dieses beim Erkalten milchig wird, und die filtrirte Flüssigkeit schmeckt und riecht schwach nach Naphtalin. In Alkohol und Aether ist es leicht auflöslich. 1 Th. Naphtalin *wird* von 4 Th. warmen Alkohols aufgelöst, der beim Erkalten gesteht, indem er eine Zusammenhäufung von Krystallen bildet. Auch in flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht auflöslich. Wenn man, nach Chamberlain, Naphtalin bis zur Sättigung in warmem Terpenthinöl auflöst, und diese Auflösung während des Erkaltens beobachtet, so sieht man Krystallnadeln sich bilden, welche, wenn sie durch die innere, bei aller Krystallisation entstehende Bewegung der Flüssigkeit sich nähern, sich heftig abzustossen scheinen, bis sie sich zuletzt zu einem sechsstrahligen Stern vereinigen, dessen Zwischenräume sich zu einer sechsseitigen Tafel *ausfüllen*; und aus dieser Krystallisation entstehen endlich lange prismatische Krystalle mit pyramidaler Zuspitzung.

Das Naphtalin vereinigt sich mit Säuren. Das Verhalten der Schwefelsäure zu demselben soll sogleich weiter unten besonders beschrieben werden. Salpetersäure löst dasselbe auf und zersetzt es in der Wärme; beim Erkalten schiessen aus der Auflösung in der Säure gelbe, sternförmig gruppirte Krystalle an, die ziemlich leicht schmelzbar sind und beim Erkalten eine krystallinische Masse bilden. In offener Luft erhitzt, entzünden sie sich und verbrennen mit klarer Flamme und starkem Rauch, und hinterlassen viel Kohle. Von Salzsäure wird das Naphtalin im Kochen unbedeutend aufgelöst; sie färbt sich dadurch roth mit einem Stich in's Purpurfarbne. Von Oxalsäure und Essigsäure wird es leicht mit einer klaren rothen Farbe aufgelöst. Die in der Wärme gesättigte Auflösung in Essigsäure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

Das Naphtalin ist von mehreren Chemikern analysirt worden,

worden, man hat seine Zusammensetzung auf zwei verschiedene Arten angegben. Uebereinstimmende Resultate sind von Faraday, Laurent und Mitscherlich erhalten worden, nämlich:

| | Gefunden. F. | L. | M. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 93,75 | 93,9 | 93,88 | 5 | 93,87 |
| Wasserstoff | 6,25 | 6,1 | 6,12 | 4 | 6,13 |

Hiernach ist es $= C^4 H^5$. Die unter Liebig's Leitung von Oppermann, Blanchet und Sell angestellten Versuche führten zu der Formel $C^6 H^4$; aber Dumas zeigte durch Bestimmung des spec. Gewichts seines Gases, dass die ersteren Angaben die richtigen seien, denn

| | | |
|---|---|---|
| 5 Vol. Kohlengas | = | 4,2140 |
| 4 Vol. Wasserstoffgas | = | 0,2752 |
| verdichtet zu 1 Vol. Naphtalingas | = | 4,4892 |

Nach der Formel $C^6 H^4$ würde dagegen das Gas 5,332 wiegen, oder halb so viel, wenn die 9 Volumen zu 2 verdichtet wären. Das Atomgewicht des Naphtalins ist $= 407{,}149$. Aber Verbindungen geht es zu Doppelatomen ein, so dass sein allgemeines Aequivalent $= C^{10} H^8 = {}^{10}_{8}N = 814{,}198$ ist.

Nach Kidd soll das Naphtalin auch aus dem von der trocknen Destillation thierischer Substanzen erhaltenen Theer abgeschieden werden können. Es ist zwar leicht mit Paraffin zu verwechseln; indessen besitzt das Naphtalin Geruch, das Paraffin nicht; ersteres erstarrt nach dem Schmelzen krystallinisch, letzteres bleibt klar, wenn es frei von Eupion ist; auch verhalten sich beide verschieden zu Schwefelsäure.

*Naphtalin mit Schwefelsäure.* Faraday machte die Entdeckung, dass sich das Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure vereinigt und dass dadurch eine eigenthümliche Säure entsteht, die er aus 2 Doppelatomen Naphtalin, 2 At. Schwefelsäure und 1 At. Wasser zusammengesetzt fand $= C^{20} H^{16} \dddot{S} + \dot{H} \dddot{S}$. Diese Säure, welche mit den Basen Salze bildete, worin das Wasser durch eine Salzbasis vertreten wurde, nannte er Naphtalinschwefelsäure. Aber ausser dieser beobachtete er noch eine andere, nur in geringer Menge sich bildende Säure, ausgezeichnet dadurch, dass sie mit Baryt-

erde ein schwer lösliches krystallisirendes Salz bildet, verschieden von dem Barytsalz der anderen Säure darin, dass es beim Erhitzen nicht mit Flamme verbrennt, sondern nur wie Kohle glimmt. Aber dieses Barytsalz fand er ebenso zusammengesetzt, wie das Salz der andern Säure. Ich habe seitdem eine Untersuchung über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Naphtalin angestellt, die in einem gewissen Grade die Faraday'schen Resultate geändert hat. In dem Folgenden werde ich meine eigenen Versuche dem, was ich hierüber anzuführen habe, zu Grunde legen, wiewohl diese Untersuchung leider noch nicht zu Ende geführt worden ist.

*Naphtalin mit wasserhaltiger Schwefelsäure.* Nachdem man in einem Platingefäss Schwefelsäure so lange gekocht hat, bis alles überschüssige Wasser entfernt ist, giesst man dieselbe in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel, die man in einem Wasserbade bei ungefähr $+90°$ erhält. Hierin löst man Naphtalin auf, gereinigt durch Destillation mit Wasser, und hierauf geschmolzen zur Befreiung von anhängendem Wasser, indem man es in kleinen Stückchen nach einander in dem Maase in die Säure wirft, als es sich auflöst. Man fährt damit so lange fort, bis man findet, dass nach ½ stündiger Digestion eine kleine Probe der Säure beim Vermischen mit Wasser Naphtalin absetzt. Das Naphtalin löst sich nicht unverändert in der Säure auf, sie färbt sich dadurch roth und nach völliger Sättigung tief rothbraun in's Gelbe. Es wird nichts Gasförmiges entwickelt, man bemerkt keinen Geruch nach schwefliger Säure. Nach dem Erkalten bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, sie hat eine dicke Consistenz und sieht wie eine filtrirte Lösung von rothem Sago in heissem Wasser aus. Setzt man Naphtalin bis über die Sättigung hinaus zu, so wird auch dieses aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten wieder heraus. Man verdünnt die Säure mit Wasser, wobei sie durch feine grauliche Schuppen getrübt wird, die aus dem überschüssig aufgelösten Naphtalin bestehen; dabei entsteht keine oder nur eine geringe Erwärmung. Man erhitzt das Gemisch bis nahe zum Sieden, so dass das ausgeschiedene Naphtalin schmilzt. Es scheidet sich als ein gelbbraunes Oel ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt und leicht abzunehmen ist. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt eine wieder aufgelöste kleine

Portion heraus, die man abfiltrirt. Beim Auswaschen des Ungelösten trübt sich das Durchgehende wieder, wenn es in die Säure gelangt. Diese Krystalle scheinen eine in reinem Wasser etwas lösliche Verbindung von Naphtalin mit der Säure zu sein, denn bei der Behandlung mit Ammoniak wird das Naphtalin abgeschieden und man bekommt ein Ammoniaksalz, das zwar nicht genau untersucht ist, aber vollkommen dem Salz gleicht, welches die durchfiltrirte Säure mit derselben Basis bildet. Die abfiltrirte klare, saure Flüssigkeit ist tief gelbbraun und erlangt durch Verdünnung einen immer grösseren Stich in's Gelbe.

*Naphtalin mit wasserfreier Schwefelsäure.* Stellt man unter eine auf einer geschliffenen Glasscheibe stehende Glasglocke zwei Gefässe, von denen das eine trockene Krystallschuppen von Naphtalin, das andere wasserfreie Schwefelsäure enthält, so sieht man das Naphtalin, sowie es von dem Gas der Säure getroffen wird, eine sehr schöne Purpurfarbe annehmen und die Säure condensiren. Da sich hierbei eine starre Verbindung bildet, welche die Schuppen überkleidet, so ist, selbst nach mehreren Tagen, eine vollständige Vereinigung auf diese Weise nicht zu erhalten. Auch entwickelt sich hierbei schwefligsaures Gas, wiewohl nur in geringer Menge. Besser geht es, von geschmolzenem Naphtalin die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure aufsaugen zu lassen; man kann selbst die überdestillirende Säure tropfenweise in das geschmolzene Naphtalin fallen lassen. Die saure Verbindung wird dann im Liquidum aufgelöst. Lässt man die Säure auf festes Naphtalin tropfen, so bildet sich zuerst eine Verbindung auf den Stellen, wohin die Tropfen fallen, und diese wird nachher von der im Ueberschuss darauf fallenden Säure zerstört und geschwärzt. Ich habe selbst die Entzündung von Naphtalinschuppen durch die darauf fallenden Säuretropfen beobachtet. Man darf die Säure nicht in solcher Menge hinzukommen lassen, dass die Masse nicht flüssig erhalten werden kann; denn durch die Einwirkung der Säure, wenn sie nicht freies Naphtalin trifft, entstehen andere Producte einer weiteren Zerstörung; die Masse ist rothbraun und gesteht beim Erkalten. Sie wird mit kochendem Wasser behandelt, das geschmolzene Naphtalin, welches sich auf die Oberfläche erhebt, ist gelb oder gelbbraun; nach

dem Erstarren wird es weggenommen. Es ist ein Gemenge von Naphtalin und neu gebildeten Substanzen, deren weiter unten erwähnt ist. Die saure Auflösung, die beim Erkalten dieselben Krystallschuppen absetzt, ist von gleicher Natur mit der durch wasserhaltige Schwefelsäure gebildeten, enthält aber, im Vergleich zu dieser, nur eine sehr geringe Menge wasserhaltiger Schwefelsäure, während dagegen in der ersteren sich eine Portion Schwefelsäure mit dem Wasser verbunden hat, welches das Naphtalin aus einer andern ausgeschieden hat.

Die saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurer Baryterde, allmälig in kleinen Portionen hinzugegeben, versetzt, indem man den Punkt zu treffen sucht, wo alle Schwefelsäure ausgefällt ist, worauf man sie von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt. Aus der mit wasserfreier Säure bereiteten ist die Menge des letzteren nur gering und er ist rosenroth, so lange er feucht ist; beim Trocknen wird er nur röthlich. Aus der mit wasserhaltiger Säure bereiteten ist er kaum röthlich, so lange er nass ist, und farblos nach dem Trocknen. Ist die filtrirte Flüssigkeit nicht farblos, was mit der von wasserfreier Schwefelsäure fast stets der Fall ist, so löst man darin noch mehr kohlensauren Baryt auf und fällt ihn wieder durch Schwefelsäure aus, wodurch dann von Neuem gefärbter schwefelsaurer Baryt gefällt wird, den man dem zuerst erhaltenen zufügt. Wir werden darauf zurückkommen.

Die saure Flüssigkeit enthält mehr als eine Säure. Um sie von einander zu trennen, sättigt man die durch das Waschwasser nicht zu sehr verdünnte Flüssigkeit mit noch nassem kohlensauren Baryt, den man nach und nach zusetzt. Zuletzt sieht man ein Salz in Schuppen sich bilden, wodurch die Flüssigkeit allmälig breiig-dick wird. Man filtrirt sie nun, weil dieses Salz nur die eine und stärkere Säure enthält, welche zuerst gesättigt wird und deren Barytsalz in einer sauren Flüssigkeit viel schwerer löslich ist, als in reinem Wasser. Ausserdem scheidet sich auch Naphtalin ab, das sich in geringer Menge in der Säure aufgelöst erhalten hatte. Das Salz wird durch Pressen von der sauren Flüssigkeit befreit und mit wenigem kalten Wasser gewaschen, worauf es in der kleinsten nöthigen Menge kochenden Wassers gelöst und siedend heiss filtrirt wird. Beim Erkalten krystalli-

sirt ein grosser Theil heraus. Die von dem schuppig krystallisirten Salze geschiedene Mutterlauge kann mit der sauren Mutterlauge vermischt, und durch neue Sättigung mit kohlensaurem Baryt auf diese Weise noch mehr vom Salz erhalten werden.

Die hierauf zurückbleibende saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, im Wasserbade abgedampft, bis sich ein Salzhäutchen darauf zu zeigen anfängt, und dann noch warm in das zwei- bis dreifache Volumen Alkohols gegossen und damit umgeschüttelt. Nach wenigen Augenblicken entsteht eine Trübung und innerhalb 24 Stunden setzt sich ein weisses körniges Salz ab, welches auf einem Filtrum durch Waschen mit Alkohol von der Flüssigkeit befreit wird. Dasselbe ist ein Barytsalz von einer andern Säure. Es ist in Alkohol nicht völlig unlöslich, es bleibt also in der spirituösen Flüssigkeit noch eine kleine Menge gelöst. Man scheidet es auf die Weise ab, dass man eine Portion des ersten Salzes mit Schwefelsäure zersetzt, die Säure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt und diese Lösung dann in die spirituöse Flüssigkeit tropft. Nach abermals 24 Stunden hat sich ein neuer Niederschlag gebildet, welcher das in Alkohol fast ganz unlösliche Bleisalz der zweiten Säure ist; man scheidet es ab und wäscht es mit ein wenig Alkohol. Der Alkohol wird abdestillirt, das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, und die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Beim Erkalten setzt sich das Aufgelöste ab. Es verliert allmälig die schuppige Form und wird warzenförmig; die zuletzt bleibende Mutterlauge ist gefärbt und hinterlässt eine undurchsichtige gummiähnliche Masse, die sich am Licht allmälig gelb und braun färbt. Die letzten Salzkrystallisationen enthalten davon eingemengt; sie ist noch nicht untersucht. Ich werde also hier nur die Säuren aus den beiden Salzen beschreiben, deren Trennung ich angeführt habe.

*Naphtalinunterschwefelsäure*, $C^{20}H^{16}\ddot{\ddot{S}}$. Sie ist in dem schuppig krystallisirten Salz enthalten und ist in der Hauptsache die von Faraday unter dem Namen Naphtalinschwefelsäure beschriebene Säure. Man erhält sie, indem man das in Wasser gelöste, gehörig gereinigte Salz exact durch Schwefelsäure zersetzt. Da es fast unmöglich ist, dass hierbei

nicht etwas Baryt zurückbleibe oder etwas Schwefelsäure zu viel hinzukomme, so ist es am besten, lieber den letzten Fall eintreten zu lassen. Man löst dann ein wenig kohlensaures Bleioxyd in der Flüssigkeit auf, so dass die Schwefelsäure ausgefällt wird und schlägt nachher das überschüssig hinzukommende Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff nieder. Alsdann lässt man die Auflösung im leeren Raum über Schwefelsäure verdunsten, am besten vor'm Licht geschützt, weil sie sich dadurch leicht färben würde. Faraday gibt von den Eigenschaften der freien Säure folgende Beschreibung:

Sie bildet eine farblose, krystallinische, harte und spröde Masse, ohne Geruch, von saurem, bitterem und hintennach etwas metallischem Geschmack. Sie schmilzt bei + 100° und erstarrt wieder zu einer krystallinischen Masse. In einem Destillationsgefässe stärker erhitzt, röthet sie sich und gibt zuerst Wasser und etwas freie Schwefelsäure, entwickelt aber keine schweflige Säure und verkohlt sich nicht. Faraday betrachtete sie in diesem Zustand als von allem Wasser befreite Naphtalinunterschwefelsäure. Wird die Temperatur noch über diesen zum Austreiben des Wassers erforderlichen Punkt erhöht, so wird die Säure zuerst braun, unter Entwicklung von ein wenig unverändertem Naphtalin, schwärzt sich dann, entwickelt schwefligsaures Gas und Naphtalin und verkohlt sich; aber selbst nachdem sie gelinde geglüht hat, zieht Wasser unzerstörte Naphtalinunterschwefelsäure aus. Nach Regnault enthält die im luftleeren Raum krystallisirte Säure 3 At. Wasser, und versucht man, sie in der Wärme zu concentriren, so färbe und zersetze sie sich. Wasserfrei konnte er sie nicht erhalten. Hiermit stimmt auch meine Erfahrung überein. In der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallisirte Säure, und brennt mit rusender Flamme. Sie zerfliesst sehr schnell. In Wasser löst sie sich ohne Farbe in allen Verhältnissen auf. Wird die Auflösung in der Wärme abgedampft, so wird sie bald dickflüssig und braun und zuletzt fest. Wird die Flüssigkeit nicht zur Trockne, sondern nur bis zum dickflüssigen Zustand verdunstet, so wird sie citrongelb und gibt mit Basen citrongelbe Salze, aus deren Krystallform und übrigen Verhalten jedoch zu folgen scheint, dass sie keine neue Säure

enthalten, sondern nur einen gelben Farbstoff, welcher ihnen hartnäckig anhängt, und weder durch Kohle noch durch Alkohol weggenommen werden kann. Wird das gelbe Barytsalz in Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, und im Wasserbade mit Bleioxyd behandelt, so fällt der grösste Theil des Farbstoffs in Verbindung mit Bleioxyd und naphtalinunterschwefelsaurem Bleioxyd nieder. Beim Erkalten setzt sich noch mehr ab und die Flüssigkeit ist nachher farblos. Auf gleiche Weise und noch viel leichter lässt sich die durch eine weiter vorgeschrittene Zersetzung entstandene braune Farbe entfernen. Wird eine Auflösung der reinen Säure in Wasser der Entladung einer elektrischen Säule ausgesetzt, so entwickelt sich nur Wasserstoffgas und Sauerstoffgas, aber am +Pol wird die Säure gelb, was von einer daselbst vorgegangenen Zersetzung des brennbaren Bestandtheils der Säure herzurühren scheint. Sie wird von Alkohol, Terpenthinöl und Baumöl aufgelöst.

In Betreff der Zusammensetzung dieser Säure erinnere ich an das, was im Allgemeinen über Säuren der Art bei der Holzschwefelsäure pag. 19 und bei der Isaethionsäure pag. 205 angeführt wurde, dass sie nämlich entweder den organischen Stoff als Basis enthalten und in Verbindung mit unorganischen Basen Doppelsalze bilden, oder dass der organische Stoff in seiner Art einen Bestandtheil der Säure ausmacht, davon nicht geschieden werden kann und die Säure damit dieselbe Sättigungscapacität hat, als wenn sie nicht damit verbunden wäre. Faraday sah ein, dass seine Naphtalinschwefelsäure Unterschwefelsäure enthalten könnte, da sie aber in wasserfreier Form eine starke Hitze vertrug, glaubte er, dass sie jene Säure nicht enthalten könne, da diese in Verbindung mit Wasser bei einer gewissen Concentration durch Kochen zersetzt wird. Seine Analyse von der Barytverbindung der Säure entsprach hinsichtlich der Quantität von schwefelsaurem Baryt, die sie gab, der Vorstellung, dass die Säure darin Unterschwefelsäure sei; er hielt es aber für wahrscheinlicher, dass sie Schwefelsäure enthalte und nach der oben pag. 609 angegebenen Formel zusammengesetzt sei. Die Analyse des Barytsalzes ist jedoch hier entscheidend, denn die Hinzufügung von 1 At. Sauerstoff zum Atomgewicht des Salzes macht, dass der Unterschied

der Quantität von schwefelsaurem Baryt, der vom Salze erhalten werden muss, variirt zwischen 40,584 Proc., wenn die Säure Schwefelsäure, und 41,81 Proc., wenn sie Unterschwefelsäure enthält. Wendet man ein richtig gereinigtes Barytsalz an, so wird das Resultat, nach den vielen von mir angestellten Analysen, mit Abweichungen um die gewöhnlichen Beobachtungsfehler stets nur um die letztere Zahl variirend. Ist das Salz nicht frei von dem zuletzt erwähnten, durch Alkohol fällbaren Salz, so bekommt man mehr, aber nie weniger. Schon hierdurch wird die Frage entschieden. Wird die mit Kali verbundene Säure mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat gekocht, so krystallisirt das Kalisalz unter dem Erkalten wieder unverändert heraus, und weder in diesem krystallisirten Salz, noch in der Mutterlauge findet man Spuren von gebildetem schwefelsauren Kali. Daraus folgt also, dass das Naphtalin nicht von einer stärkeren Salzbasis verdrängt werden kann, und also darin nicht in der Eigenschaft einer Basis enthalten ist. Wird das Gemisch zur Trockne verdunstet und so weit erhitzt, dass sich die Masse zu schwärzen und nach Naphtalindampf zu riechen anfängt, und nach dem Erkalten in Wasser gelöst, so erhält man eine braune Lösung, aus welcher Salzsäure eine graue krystallinische Substanz fällt, die nach Naphtalin riecht, indem zugleich eine Menge von kohlensaurem und schwefligsaurem Gas entwickelt wird, von welchem letzteren beim Sieden der Flüssigkeit noch mehr entweicht. Alle diese Umstände sind also von der Art, wie sie sein müssen, wenn das Salz Unterschwefelsäure enthält. Sowohl Faraday, als auch Liebig und Wöhler haben durch Verbrennungsversuche dargethan, dass das Brennbare im Barytsalz Kohlenstoff und Wasserstoff im Verhältniss zum Gewicht des Salzes von 20 At. Kohlenstoff und 16 At. Wasserstoff enthält, d. h. dass 1 At. unterschwefelsaurer Baryt mit 2 Doppelat. Naphtalin verbunden ist. Faraday's Versuche hatten es schon ausser Zweifel gesetzt, dass die Säure im Salz, zur Zerstörung des Naphtalins mit oxydirenden Mitteln behandelt, doppelt so viel schwefelsauren Baryt gab, als das Salz gibt, wenn seine Auflösung durch Schwefelsäure gefällt wird. Liebig und Wöhler kamen zu demselben Resultat. Das Barytsalz besteht also aus:

| | Gefund. v. L. u. W. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Unterschwefelsaurem Baryt | — | 1 | 53,31 |
| Kohlenstoff | 43,40 | 20 | 43,83 |
| Wasserstoff | 2,86 | 16 | 2,86. |

Die Säure selbst besteht in wasserfreier Form aus:

1 At. Unterschwefelsäure $\ddot{\ddot{S}}$ — 35,66.
4 At. Naphtalin 4 ($C^5H^4$) — 64,34

Ihr Atomgewicht ist 2530,47, ihre Sättigungscapacität 3,952.

Die Naphtalinunterschwefelsäure ist auch von Regnault analysirt worden. Er erhielt dieselben Resultate, gibt aber ein anderes Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff an. Er stellt sich vor, dass bei der Einwirkung zwischen $C^{20}H^{16}$ und 2 At. Schwefelsäure letztere durch 2 At. Wasserstoff im Naphtalin zu Unterschwefelsäure reducirt, und mit 1 At. Sauerstoff aus der Säure Wasser gebildet werde, wo dann $C^{20}H^{14}\ddot{\ddot{S}}$ bleibe. Diese Ansicht ist einfach; sie ist aber nicht richtig. Regnault's eigene Analysen geben das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff = 20 C: 15 H. Das eine Wasserstoffatom betrachtet er als einen zufälligen Ueberschuss. Aber der Unterschied von 2 At. Wasserstoff bewirkt eine so grosse Verschiedenheit in dem bei dem Verbrennungsversuch erhaltenen Quantum Wasser, dass über die Richtigkeit der von mir angegebenen Zusammensetzung kein Zweifel entstehen kann. Weiter unten werde ich zeigen, dass die Zusammensetzung dieser Säure anders sein kann, als die hier angegebene ist.

Die Naphtalinschwefelsäure bildet eigenthümliche Salze, welche alle in Wasser, und wovon die meisten auch in Alkohol löslich sind. Sie haben einen bitteren, fast metallischen Geschmack. In der Luft lassen sie sich leicht entzünden und verbrennen mit Flamme. Bei der Destillation geben sie zuerst Krystallwasser, dann sublimirt sich etwas Naphtalin, es entwickelt sich schwefligsaures und kohlensaures Gas, und in der Retorte bleibt, je nach den verschiedenen Basen oder der ungleichen Hitze, ein schwefelsaures Salz oder ein Schwefelmetall mit Kohle gemengt. Diese Salze können aus der nicht gereinigten Säure bereitet werden, wenn man diese mit der Base sättigt, zur Trockne abdampft und das naphtalin-

unterschwefelsaure Salz mit Alkohol von dem schwefelsauren auszieht. Man bekommt hierdurch die beiden Arten von Salzen in Alkohol gelöst; man trennt sie leicht durch Eintröpfeln einer Lösung von naphtalinunterschwefelsaurem Bleioxyd in Alkohol, wodurch das Bleisalz der anderen Säure gefällt wird.

*Naphtalinunterschwefelsaures Kali*, $\dot{K}\overset{:\cdot:}{S} + 2\,C^{10}H^{8}$, schiesst in feinen sich fettig anfühlenden, perlmutterglänzenden Nadeln an. Es ist in der Luft beständig, in Wasser nicht besonders leicht löslich, durch langes Kochen unveränderlich, und efflorescirt gern an den Rändern beim Abdampfen seiner Auflösung.

*Das Natronsalz*, $\dot{N}a\overset{:\cdot:}{S} + 2C^{10}H^{8}$, ist dem vorigen ähnlich, scheint aber, vor den übrigen Salzen und der Säure selbst, in hohem Grade den metallischen Geschmack zu haben.

*Das Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^{4}\,\overset{:\cdot:}{S} + 2C^{10}H^{8}$, schiesst in feinen, in der Luft unveränderlichen Nadeln an, wird beim Abdampfen sauer, schmilzt beim Erhitzen, verkohlt und entzündet sich, und verbrennt mit Zurücklassung einer Kohle, die saures schwefelsaures Ammoniak enthält.

*Das Barytsalz*, $\dot{B}a\,\overset{:\cdot:}{S} + 2\,C^{10}H^{8}$. Die Bereitung des reinen Salzes wurde bereits bei der Darstellung der Säure angeführt. Aus einer erkaltenden Lösung in Wasser krystallisirt, bildet es feine Schuppen, ist nach dem Trocknen leicht und locker, und fühlt sich zart, fast fettig an. Aus einer kochendheiss gesättigten Lösung in wasserhaltigem Alkohol krystallisirt, bildet es ziemlich grosse, durchsichtige Blätter, die beim Trocknen undurchsichtig, zusammenhängend und silberglänzend werden. Unter fortfahrendem Abdampfen seiner Auflösung in Wasser setzt es sich in warzigen Massen ab und die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt sich mit einer ähnlichen weissen Kruste. Wenn es unter dem Erkalten seiner Lösung auf dieselbe Art anschiesst, hat man Grund, an seiner Reinheit zu zweifeln. Es enthält 1 At. Krystallwasser, welches es in warmer Luft verliert. Beim Erhitzen entzündet es sich und verbrennt mit klarer, rauchiger Flamme. Bei der trocknen Destillation gibt es kein Wasser, und nachdem die Temperatur über + 260° gestiegen ist, bis wohin es sich nicht verändert, sublimirt sich zuerst etwas Naphtalin

und dann kommt eine theerartige Masse in Begleitung von Kohlensäure- und Schwefligsäuregas, und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Baryt mit Schwefelbarium und Kohle. Von kaltem Wasser wird es nur sehr langsam gelöst, so dass man es damit abwaschen kann, etwas schneller löst es sich in warmem Wasser, jedoch ist es unmöglich, das Wasser so vollständig damit zu sättigen, dass die Lösnng davon so viel enthält, als sie bei der Temperatur enthalten kann, worin sie geschieht. Nach Regnault lösen 100 Theile Wasser bei + 15° nur 1,13, und bei 100° 4,76 Th. auf. Dies ist jedoch für die nach der Krystallisation bleibende Flüssigkeit viel zu wenig, und gründet sich wahrscheinlich auf die Langsamkeit, womit sich das Salz auflöst. Noch langsamer wird es von Aether gelöst; wasserfreier Alkohol nimmt wenig davon auf, und in Alkohol ist es unlöslich. Von Chlor wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, eben so wenig von mäsig starkem Königswasser.

*Das Strontiansalz*, $\dot{Sr}\dddot{S} + 2C^{10}H^{8}$, ist krystallisirbar, in der Luft unveränderlich und verbrennt mit Flamme, die aber nicht roth ist.

*Das Kalksalz*, $\dot{Ca}\dddot{S} + 2C^{10}H^{8}$, krystallisirt schwierig.

*Das Talkerdesalz*, $\dot{Mg}\dddot{S} + 2C^{10}H^{8}$, ist unter günstigen Umstäunden krystallisirt zu erhalten.

Mit *Mangan-* und *Eisenoxydul*, mit den Oxyden von *Zink*, *Nickel* und *Kupfer* bildet die Naphtalinunterschwefelsäure krystallisirende Salze.

*Das Bleisalz*, $\dot{Pb}\dddot{S} + 2C^{10}H^{8}$, ahmt das Barytsalz vollkommen nach, es wird aber von Wasser leichter und in grösserer Menge gelöst, und ist, wie das Barytsalz, schwerer löslich, wenn die Flüssigkeit freie Säure enthält. Auch in Alkohol ist es löslich. Eine in der Wärme gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus Schuppen verwebten Masse. Durch freiwillige Verdunstung bildet es ordentliche Krystalle, die sich wie Glimmerkrystalle in Blätter theilen lassen. Das Bleioxyd bildet zwei basische Salze. Das erste entsteht, wenn eine Lösung des neutralen Salzes so lange mit allmälig zugesetzten kleinen Mengen von reinem Bleioxyd digerirt wird, als sich dieses noch auflöst. Das Salz

setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit pulverförmig ab. Enthält die Flüssigkeit einen färbenden Stoff gelöst, so schlägt sich dieser mit dem basischen Salz nieder. Bei den Behandlungen der Säure oder ihrer Salze ist es öfters der Fall, dass sie sich färben; durch Zumischung von neutralem Bleisalz und Digestion mit Bleioxyd bekommt man sie dann farblos. Setzt man mehr Bleioxyd hinzu, als die Flüssigkeit auflöst, so verwandelt sich der Ueberschuss in ein noch basischeres Salz, welches, so lange es warm ist, zusammenhängend, weich und zähe ist, und beim Erkalten erhärtet. Nach Regnault besteht das lösliche basische Salz aus $\dot{P}b^2\dddot{S}+C^{20}H^{16}$, und das unlösliche aus $\dot{P}b^4\dddot{S}+C^{20}H^{16}$. Seine Schmelzbarkeit kann bei meinen Versuchen vielleicht von der Einmischung einer Säure herrühren, deren Salze in Wasser leicht schmelzbar sind und die ich weiter unten beschreiben werde.

*Das Kupferoxydsalz*, $\dot{C}u\dddot{S}+2C^{10}H^8$, krystallisirt schuppenförmig, ist kaum bemerklich grün, enthält Wasser und efflorescirt.

*Das Quecksilberoxydulsalz*, $\dot{H}g\dddot{S}+2C^{10}H^8$, entsteht durch Auflösen des Oxyduls in der Säure; die Auflösung trocknet zu einer weissen Salzmasse ein, die sowohl von Wasser als Alkohol, unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes, zersetzt wird.

*Das Quecksilberoxydsalz*, $\dot{H}g\dddot{S}+2C^{10}H^8$, wird durch Auflösen des Oxyds in der Säure erhalten; es ist ein gelbes zerfliessliches Salz.

*Das Silberoxydsalz*, $\dot{A}g\dddot{S}+2C^{10}H^8$, entsteht durch Auflösen des Oxyds in der Säure; die gesättigte Lösung gibt beim freiwilligen Verdunsten ein in farblosen, glimmerartigen Schuppen krystallisirendes Salz, das in der Luft unveränderlich und bei $+20°$ in 10 Th. Wasser löslich ist. Nach Regnault wird seine Auflösung durch anhaltendes Sieden nicht zersetzt, wie Faraday angibt.

*Naphtinunterschwefelsäure*, $C^{11}H^9O+\dddot{S}$, ist in dem durch Weingeist gefällten Salz enthalten; sie war Faraday bei seinen Versuchen entgangen, war also mehr oder weniger in der von ihm studirten Säure eingemengt enthalten. Gleichwohl sieht man aus seiner Analyse des naphtalinunter-

schwefelsauren Baryts, dass er dieses Salz rein hatte, wenigstens in einigen Fällen. Das erwähnte Barytsalz wird wieder in siedendem Wasser gelöst, mit ganz wenig Schwefelsäure vermischt, so dass die Lösung schwach sauer reagirt, wodurch sich das Salz nach dem Abdampfen besser absetzt. Sie wird filtrirt und im Wasserbade verdunstet, bis sich auf der Oberfläche Salz abzusetzen anfängt, und dann erkalten gelassen. Das abgesetzte Salz, welches keine Spur von Krystallisation zeigt, wird mit Weingeist abgewaschen, getrocknet, bis zur Sättigung in siedendem Wasser gelöst und die Baryterde mit den bei der Säure angegebenen Vorsichtsmasregeln ausgefällt. Die Säure hat mit dieser grosse Aehnlichkeit und verträgt, so wenig wie diese, in der Wärme abgedampft zu werden, wodurch sie noch schneller gefärbt und zuletzt braun wird. Im leeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, wird sie zuerst syrupdick, und trocknet dann zu einer blätterig krystallinischen Masse ein, die ich jedoch nicht vollkommen farblos erhalten konnte. Sie fühlt sich talkartig an, schmeckt sauer und bitter, wie die Naphtalinunterschwefelsäure, wird an der Luft nicht feucht, färbt sich auch in fester Form allmälig immer mehr, wenn sie in offener Luft den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Nach dem Eintrocknen im Vacuum löst sie sich mit gelber Farbe in Wasser; auch ist sie in wasserfreiem Alkohol löslich. Bei Untersuchung ihrer Natur und Zusammensetzung ergab es sich, dass sie beim Kochen mit concentrirtem Kalihydrat keine Spur von schwefelsaurem Kali erzeugte, und dass die eingedampfte alkalische Masse nach weiterem Erhitzen sich mit brauner Farbe in Wasser löste und beim Uebersättigen mit Salzsäure schwefligsaures Gas in Menge entwickelte. Auch hier ist also der brennbare Körper nicht Basis, und die Säure verhält sich ganz so, als wäre sie Unterschwefelsäure. Der Schwefel in dem Barytsalz dieser Säure erzeugt eine Quantität Schwefelsäure, die doppelt so viel Baryterde sättigt, als das Salz enthält, ganz so wie bei der Naphtalinunterschwefelsäure. Ihr gut getrocknetes Barytsalz gibt eine Quantität schwefelsauren Baryt, die in 5 Versuchen zwischen 50,7 und 50,968 variirte. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gab ein Salz, welches 50,93 Proc. schwefelsauren Baryt geliefert hatte, folgendes Resultat:

| | |
|---|---|
| Schwefelsauren Baryt | 50,930 |
| Kohlenstoff | 29,609 |
| Wasserstoff | 1,926 |
| Verlust | 17,535 |

Dieser Verlust ist genau das Gewicht von 1 At. Schwefelsäure, welches nach der Rechnung zu 17,506 ausfällt. Hieraus geht also hervor, dass das Salz 2 At. Schwefelsäure enthalten kann. Allein in Betracht der Umstände, die ausweisen, dass der organische Stoff nicht basisch ist und dass das Salz Unterschwefelsäure enthält, hat es Wahrscheinlichkeit für sich, den Verlust als von 1 At. schwefliger Säure von der Säure, und 1 At. Sauerstoff von dem organischen Oxyd herrührend zu betrachten; wird hiernach das Resultat des Versuchs berechnet, so fällt es folgendermasen aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Schwefelsaurer Baryt | 50,930 | 1 | 50,906 |
| Schweflige Säure | 14,013 | 1 | 14,006 |
| Kohlenstoff | 29,609 | 11 | 29,636 |
| Wasserstoff | 1,926 | 9 | 1,961 |
| Sauerstoff | 3,522 | 1 | 3,491 |

Die Säure besteht dann aus $C^{11}H^{9}O+\dddot{S}$. Ihr Atomgewicht ist 1907,308, ihre Sättigungscapacität 5,283. In 100 Th. besteht sie aus:

| | |
|---|---|
| 1 At. Unterschwefelsäure | 47,309 |
| 1 At. vom Oxyd $C^{11}H^{9}O$ | 52,691 |

Diese Säure entsteht, sowohl wenn wasserhaltige, als wenn wasserfreie Schwefelsäure sich mit Naphtalin vereinigt. Bei einem Versuche, wo wasserfreie Schwefelsäure angewendet wurde, betrug sie ungefähr $^1/_5$ von der Quantität der erhaltenen Säure. Mit Basen bildet sie Salze, in vieler Hinsicht ähnlich den naphtalinunterschwefelsauren. Sie haben einen ähnlichen bitteren Geschmack, an den der Zinksalze erinnernd. Sie vertragen, ohne zersetzt zu werden, eine eben so hohe Temperatur, wie die naphtalinunterschwefelsauren Salze; bei der Zersetzung geben sie etwas regenerirtes Naphtalin. Das sich dabei entwickelnde Gas hat einen eignen sauren Geruch, unähnlich dem des schwefligsauren Gases, und sich besonders durch ein eignes Gefühl hinten im Schlunde zu erkennen gebend. In Wasser sind sie löslich, in Alkohol jedoch weniger löslich, als die vorhergehenden.

*Naphtinunterschwefelsaures Kali*, $\dot{K}\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$, bleibt nach dem freiwilligen Verdunsten als eine weisse, körnige Salzmasse zurück. In einer kochendheissen Lauge von Kalihydrat aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten in dendritenartig verwachsenen Schuppen wieder heraus. In Alkohol ist es ziemlich schwer löslich.

*Das Natronsalz*, $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$, krystallisirt schwer beim freiwilligen Verdunsten, und meist nur in Körnern. In Alkohol ist es viel löslicher, als das vorhergehende.

*Das Ammoniaksalz*, $\dot{N}H^{4}\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$, gleicht nach dem freiwilligen Verdunsten vollkommen dem Kalisalz. Beim Abdampfen in der Wärme färbt es sich und wird sauer reagirend.

*Das Barytsalz*, $\dot{B}a\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$, löst sich in kaltem Wasser so langsam auf, dass es wie unlöslich aussieht, und eine gesättigte Auflösung auf diese Weise nicht zu erhalten ist. Seine mit siedendem Wasser gemachte Lösung, worin noch viel Salz ungelöst geblieben ist, kann sehr lange abgedampft werden, ehe sie beim Erkalten etwas abzusetzen anfängt. Beim Abdampfen im Wasserbade überkleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit und die Wand des Gefässes mit einer milchweissen Kruste. Was sich nachher beim Erkalten absetzt, ist wollig und zeigt keine Spur von Krystallisation. Ein Tropfen auf einem Glase verdunstet gibt erdige kreideähnliche Warzen. In Alkohol ist das Salz äusserst schwer löslich, es wird dadurch aus seiner wässrigen Lösung gefällt, wobei jedoch stets etwas aufgelöst bleibt. Seine Lösungen färben sich leicht während dem Abdampfen, setzen aber farbloses Salz ab, wenn die Flüssigkeit schwach sauer ist. Aus einer neutralen Lösung erhält man es selten farblos; beim Auflösen im heissen Wasser hinterlässt es dann einen geringen bräunlichen Rückstand.

*Das Bleioxydsalz*, $\dot{P}b\ddot{\ddot{S}} + C^{11}H^{9}O$, verhält sich wie das vorhergehende, ist aber in Wasser etwas löslicher, dagegen in Alkohol fast ganz unlöslich.

*Die Säure in dem ohne Flamme verbrennenden Barytsalz.* Sie hat noch keinen Namen bekommen. Ihr Barytsalz wird nicht immer erhalten, und, wenn es entsteht, immer nur in sehr geringer Menge. Es bleibt mit dem

schwefelsauren Baryt gemengt, wenn die Säure mit kohlensaurem Baryt gesättigt wird; man erhält es daraus durch Auskochen. Beim Verdunsten der Lösung schiesst ein Theil des Salzes in regelmässigen Krystallen an, die von dem naphtalinunterschwefelsauren Baryt leicht mechanisch zu trennen sind; man reinigt es durch Umkrystallisiren aus einer siedend heiss gemachten Lösung. Die Krystalle sind klein, hart, in Wasser sehr schwer löslich, auch in Alkohol etwas löslich. Bei der trocknen Destillation gibt dieses Salz, wie die vorhergehenden, Naphtalin, aber beim Erhitzen auf einem Platinblech entzündet es sich und glimmt wie Zunder, ohne in Flamme auszubrechen. Dieser Umstand deutet auf eine bestimmte Verschiedenheit in der Zusammensetzung; aber dessen ungeachtet enthält es, sowohl nach Faraday's, als nach meinen Versuchen, dieselbe Menge Baryterde, wie der naphtalinunterschwefelsaure Baryt. Ersterer bekam von 100 Th. Salz 42,4, und ich bekam 41,93 Proc. schwefelsauren Baryt. Faraday gibt an, dass dieses Salz in etwas grösserer Menge gebildet werde, wenn man 1 Th. Naphtalin in 2 Th. concentrirter Schwefelsäure auflöst, und diese Lösung so stark erhitzt, als sie ertragen kann, ohne schweflige Säure zu entwickeln. Man sättigt die verdünnte Säure vollständig mit kohlensaurem Baryt und kocht den gefällten schwefelsauren Baryt mit Wasser aus.

Wird das erhaltene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die Flüssigkeit dann mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, so erhält man das Bleioxydsalz, welches in seinen äusseren Verhältnissen vollkommen dem Barytsalz gleicht. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoffgas bekommt man die Säure, die nach dem Verdunsten im leeren Raum eine schuppig-krystallinische Masse bildet, die sich zart anfühlt, an der Luft nicht feucht wird, sauer und bitter schmeckt und unter dem Einfluss des Sonnenlichts allmälig gelbbraun wird. Mit Kali bildet sie ein leicht lösliches Salz, in Schuppen krystallisirend und auch in Alkohol leicht löslich.

*Glutinunterschwefelsäure* oder *Sulfoglutinsäure.* Diese Säure bildet sich bei Behandlung des Naphtalins mit wasserfreier Schwefelsäure. Nachdem man die Masse in Wasser gelöst und das überschüssige Naphtalin abgeschieden hat, bekommt man bei Sättigung der Säure mit kohlensaurem Baryt,

Baryt eine nicht besonders grosse Menge von schwefelsaurem Baryt, und dieser ist blass rosenroth. Er ist gemengt mit sulfoglutinsaurem Baryt und der Barytverbindung eines gefärbten elektronegativen Harzes. Nachdem das Barytsalz ausgewaschen ist, wird der rothe schwefelsaure Baryt lange mit kohlensaurem Natron gekocht, so dass ersterer fast ganz zersetzt wird. Indem sich die Flüssigkeit concentrirt, setzt sich mehrentheils eine klebrige Substanz ab, die aus sulfoglutinsaurem Natron und aus Harz-Natron besteht, und von mehr hinzugegossenem Wasser wieder aufgelöst wird. Der gebildete kohlensaure Baryt ist farblos. Man dunstet die Natronlösung so weit ab, dass sie, so viel sie kann, von der klebrigen Substanz absetzt, giesst die Flüssigkeit ab und lässt das schwefelsaure und kohlensaure Natron krystallisiren. Die Mutterlauge gibt nach weiterer Concentration noch mehr von der klebrigen Masse, und wenn man sie wieder abgegossen und sie wieder Natronsalze abgesetzt hat, vermischt man sie mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure; diese bewirkt einen grauen Niederschlag, der sich allmälig zu einer pechähnlichen Masse ansammelt, von der man die Flüssigkeit abgiesst. Das klebrige, sulfoglutinsaure Natron wird in wenigem Wasser aufgelöst und ebenfalls mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure behandelt, wodurch die Sulfoglutinsäure als eine sich allmälig ansammelnde, pechähnliche Masse ausgefällt wird. Nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen und die noch anhängende salzhaltige Lauge mit Salzsäure abgewaschen hat, wird die Masse bei $+ 50^{\circ}$ getrocknet, bis alle Salzsäure weggegangen und sie hart und spröde geworden ist. Sie wird nun in wenigem Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, und der Niederschlag, der auch in kaltem Wasser etwas löslich ist, nur wenig ausgewaschen. Hierauf wird er mit vielem Wasser ausgekocht, wobei ein gelbbraunes unlösliches Bleisalz zurückbleibt, welches das Resinat ist *). Die Lösung ist farb-

*) Wird es mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit eingetrocknet und die Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so löst dieser das gefärbte Harz auf, welches nach dem Verdunsten mit rothbrauner Farbe zurückbleibt.

farblos; sie wird durch Abdampfen concentrirt; unter dem Erkalten setzt sie das Bleisalz ab, welches jedoch ganz unkrystallinisch ist. Man zersetzt es durch Schwefelwasserstoff. In der Flüssigkeit bleibt das Schwefelblei hartnäckig aufgeschlemmt und setzt sich erst nach langer Digestion ab. Die klare Flüssigkeit muss über Schwefelsäure im leeren abgedampft werden. Sie hinterlässt eine klare, glasartige harte Masse, mit einem nur schwachen Stich ins Gelbe, der von einem Zersetzungsproduct herrührt; sie ist die wasserhaltige Glutinunterschwefelsäure. Sie röthet Lackmus, schmeckt säuerlich und besonders bitter, ist in Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Aether, und bleibt nach deren Verdunstung durchsichtig und unkrystallinisch zurück. Ihre charakteristische Eigenschaft ist, aus ihrer Lösung in Wasser durch concentrirte Salzsäure als eine Milch gefällt zu werden, aus der sich die Säure allmälig in farblosen, durchsichtigen, zähen und klebrigen Tropfen auf das Glas absetzt, die sich nur langsam zu einer einzigen Masse auf dem Boden sammeln. Dies die Veranlassung zu ihrem Namen.

Sie verbindet sich mit Alkalien und Erden, von denen sie die Kohlensäure abscheidet. Ihre Verbindungen mit Kali Natron und Ammoniak trocknen zu durchsichtigen, nicht im Geringsten salzähnlichen harten Massen ein, die bitter schmekken, und sowohl von Wasser als Alkohol gelöst werden. Löst man in ihrer wässrigen Lösung nach und nach das Carbonat der Basis auf, so wird das Sulfoglutinat in Gestalt einer terpenthinähnlichen, zähen und klebrigen Masse ausgeschieden. Ihre Salze mit Baryt und Bleioxyd sind in siedendem Wasser löslich und fallen beim Erkalten wieder heraus; nur eine kleine Menge bleibt in der Auflösung zurück. Wird das Salz mit weniger Wasser gekocht, als zu seiner Auflösung erforderlich ist, so schmilzt der Ueberschuss zu klaren Tropfen, die nach dem Erkalten hart und weiss oder schwach gelblich werden. Auch in wasserhaltigem Alkohol sind diese Salze löslich. Durch Bleiessig erhält man auch ein in Wasser unlösliches basisches Bleisalz.

Das Kalisalz mit Kalkhydrat zusammengeschmolzen, entwickelt bei nachheriger Auflösung in verdünnter Schwefelsäure eine Menge schwefliger Säure. Es ist also eine von

den Säuren, in denen Unterschwefelsäure angenommen werden kann.

Bei Bereitung der Naphtalinschwefelsäuren wird sie nicht gänzlich mit der Baryterde gefällt, etwas bleibt aufgelöst, und ist die Ursache, dass die letzte Mutterlauge gewöhnlich ein mit einem gummiähnlichen Salz gemengtes Salz gibt. Wird dieses in Wasser gelöst und mit basischem essigsaurem Bleioxyd gefällt, so dass nur ein Theil der Säuren ausgeschieden wird, so enthält der Niederschlag die Sulfoglutinsäure. Wird er in Essigsäure gelöst, zur Trockne verdunstet, so dass alle überschüssige Essigsäure ausgetrieben wird, so zieht nachher kaltes Wasser naphtalinunterschwefelsaures Bleioxyd aus; der Rückstand ist nicht reines Salz, wird er aber durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure concentrirt und mit Salzsäure vermischt, so wird die Sulfoglutinsäure gefällt. — Ich besass nicht genug von dieser Säure, um sie durch Verbrennung analysiren zu können. Sie bildet sich auch bei Anwendung von wasserhaltiger Schwefelsäure, ist aber dann schwer in dem vielen schwefelsauren Baryt aufzufinden.

Wird Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure behandelt, und von ersterem ein Ueberschuss angewendet, so bleibt dieser nachher bei der Auflösung in Wasser ungelöst. Destillirt man dieses Naphtalin mit Wasser, so geht es äusserst leicht mit den Wasserdämpfen in die Vorlage über, und in der Retorte bleibt mit dem noch übrigen Wasser eine Substanz zurück, die wie ein erstarrtes Fett aussieht; sie besteht aus zweierlei Körpern, von denen der eine in warmem wasserhaltigem Alkohol ziemlich leicht, der andere aber darin nicht löslich ist, und selbst von kochendem wasserfreiem Alkohol nur schwer gelöst wird. Den ersteren habe ich *Sulfonaphtalin*, den letzteren *Sulfonaphtalid* genannt. Das Sulfonaphtalin wird auch bei Behandlung des Naphtalins mit wasserhaltiger Schwefelsäure gebildet, nicht aber das Sulfonaphtalid. Die Menge, die in letzterem Fall entsteht, ist sehr gering.

*Sulfonaphtalin.* Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in warzenförmigen Zusammenhäufungen. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. Es schmilzt bei ungefähr + 70°, und erstarrt zu einer durchsichtigen,

harten, etwas gelblichen, harzähnlichen Masse, die durch Reiben so elektrisch wird, dass sie an dem Pistill haften bleibt oder selbst wegfliegt. Bei der trocknen Destillation wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. Von siedendem Wasser wird es aber nur so viel gelöst, dass die Flüssigkeit beim Erkalten opalisirt. Alkohol löst zwar keine grosse Menge davon auf, aber die siedend heiss gesättigte Lösung setzt es beim Erkalten pulverförmig und beim Einkochen in klaren Tropfen ab. In Aether ist es ziemlich leicht löslich. Salpetersäure und Königswasser greifen es nur äusserst schwierig an. Nach mehrtägiger kochender Digestion wird es jedoch zuletzt ganz aufgelöst, und nachher durch Wasser daraus mit blassgelber Farbe gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit enthält keine Spur von Schwefelsäure. Der Schwefel, der einen Bestandtheil davon ausmacht, kann nicht auf diese Weise in Schwefelsäure verwandelt werden; die organische Substanz darin ist durch die Säure nur in eine andere verwandelt worden, die sich in einer solchen Schwefelverbindung erhält. Die durch Wasser gefällte Substanz ist dem grössten Theil nach in Alkohol und Ammoniak löslich, in beiden mit gelber Farbe. Die Ammoniakverbindung ist nach dem Eintrocknen eine gelbbraune, in Wasser fast gänzlich wieder lösliche Masse. Das Sulfonaphtalin wird nicht von kochendem Kalihydrat aufgelöst. Sein Schwefelgehalt lässt sich nur durch Verbrennung in Schwefelsäure verwandeln. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 74,974 | 20 | 75,317 |
| Wasserstoff | 4,879 | 16 | 4,919 |
| Schwefel | 10,000 | 1 | 9,911 |
| Sauerstoff | 10,147 | 2 | 9,883 |

Es besteht also aus 2 Doppelatomen Naphtalin und 1 At. schwefliger Säure $= C^{20}H^{16} + \ddot{S}$. Es ist klar, dass wenn die Naphtalinunterschwefelsäure aus 1 At. von diesem Körper und 1 At. Schwefelsäure besteht $= C^{20}H^{16}SO^{2} + \dddot{S}$, sie absolut die Elementarzusamensetzung hat, die ich oben angab, und es ist hier derselbe Fall, wie bei der Benzoëschwefelsäure, dass beide Ansichten gleich möglich sind, und es sich nicht durch Versuche bestimmen lässt, welcher der Vorzug gegeben werden muss.

*Sulfonaphtalid.* Es bleibt nach der Behandlung mit Alkohol ungelöst, worin das Vorhergehende aufgelöst wurde. In kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, schlägt es sich beim Erkalten in krystallinischen Körnern nieder, und setzt sich auch eben so beim weiteren Verdunsten der Flüssigkeit ab. Es ist geschmack- und geruchlos; es schmilzt erst bedeutend über + 100°, erstarrt nicht krystallinisch, und wird bei der Destillation unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt. In offner Luft sublimirt es sich, verändert sich aber dabei, indem es sich in einen krystallisirten und in einen nicht krystallisirten Theil verwandelt. Der erstere wird aus Alkohol in regelmässigen Krystallen erhalten. Das Sulfonaphtalid ist in Wasser unlöslich, in kaltem wasserfreiem Alkohol und in Aether wenig löslich. Von Königswasser wird es nicht mehr als das Vorhergehende angegriffen; eben so wenig von Kalihydrat. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 77,146 | 24 | 77,72 |
| Wasserstoff | 5,131 | 20 | 5,29 |
| Schwefel } | 17,723 | 1 | 8,52 |
| Sauerstoff } | | 2 | 8,47 |

Der Schwefelgehalt wurde nicht durch den Versuch bestimmt. Ist die berechnete Menge richtig, so ist es gleich zusammengesetzt mit Sulfobenzid mit dem doppelten Benzidgehalt. — Der Umstand, dass der Schwefel in diesen Körpern nicht durch Königswasser oxydirt wird, verdient alle Aufmerksamkeit.

*Naphtalin mit Chlor und Brom und Verbindungen damit.* Das Naphtalin kann sich in der Eigenschaft eines zusammengesetzten Radicals mit Chlor verbinden, und bildet damit ein Chlorür und ein Chlorid, die aber durch fernere Einwirkung von Chlor verschiedene Proportionen von Wasstoff verlieren und dadurch die Entstehung der Chlorüre und Chloride von neuen Radicalen veranlassen. Eben so verhält es sich zu Brom. Diese Chlorverbindungen sind zuerst von Dumas bemerkt, aber später von Laurent untertersucht worden, welcher auch die Verbindungen der neuen Radicale hervorbrachte und mit grosser Ausführlichkeit und Genauigkeit untersuchte. Auf Veranlassung dieser Versuche wurde er auf theoretische Betrachtungen und Ansichten von

der Zusammensetzung der neuen Körper geführt, die ganz verschieden sind von denen, nach welchen sie hier abgehandelt werden, und deren Einzelnheiten hier anzuführen, ich für überflüssig halte. Nur so viel will ich erwähnen, dass Laurent eine Grundform $20C + 16H$ annimmt, die das Atom des Naphtalins ist. Für jede 2 At. Wasserstoff, die durch Chlor von diesem Grundatom weggenommen werden, entstehen dann $C^{20}H^{14}$, $C^{20}H^{12}$, $C^{20}H^{10}$ u. s. w. Für diese neuen Radicale schlägt er die Namen Naphtalas, Naphtales, Naphtalis u. s. w. vor, indem er also in alphabetischer Ordnung, nach der Abnahme der Wasserstoffatome, den Vocal in der letzten Sylbe ändert. Dieses Nomenclaturprinzip ist einfach und leicht anwendbar für denjenigen, der die Namen gibt; dagegen aber ist die Aehnlichkeit der Namen so gross, dass jeder andere, der diese Namenclatur anwenden will, beständige Verwechselungen machen wird, und dass es Nachdenken und angestrengte Aufmerksamkeit kostet, um ohne Verwechselung aus dem Namen auf die Verbindung zu schliessen, die damit gemeint ist. Ein Nomenclaturprinzip, das dahin führt, ist und bleibt stets verwerflich. Mit Namen verhält es sich wie mit Münzen, macht man sie nicht unterscheidbar genug, so dass sie sich ohne besondere Aufmerksamkeit erkennen lassen, so wird die Menge dadurch verwirrt. Aus diesem Grunde verwerfe ich Laurent's Benennungen. Es ist aber nicht leicht, neue Namen zu geben; vorschlagsweise werde ich indessen ein Nomenclaturprinzip anwenden, welches sich auf griechische Zahlwörter gründet, womit zuerst die Atomzahl des Kohlenstoffs und dann die des Wasserstoffs in dem Aequivalent des Körpers ausgedrückt wird, mit Hinzufügung der Endigung *yl*, um dadurch die Natur eines Radicals zu bezeichnen, z. B. Dekahexyl $= C^{10}H^{6}$, Dekatetryl $= C^{10}H^{4}$ u. s. w. Wo die Atomenanzahl beider gleich ist, braucht man nur das Zahlwort unverdoppelt anzuwenden. Dabei entsteht immer die Schwierigkeit mit Sicherheit zu bestimmen, was Aequivalent ist, d. h. was sich mit 2 At. Chlor vereinigt, in welcher Beziehung leicht Irrthümer vorkommen können, wenn nur eine Verbindungsstufe bekannt ist. Inzwischen ist es nicht meine Meinung, dass dieses Nomenclaturprinzip noch weiter, als auf Producte der trocknen Destillation ausgedehnt

werden könne oder dürfe, oder dass es in anderen Fällen da angewendet werden müsse, wo keine andere Benennung zu haben ist. So hätte man z. B. keinen Grund, die Namen Benzin und Naphtalin gegen Dodekyl und Dekaoctyl zu vertauschen.

*Naphtalinchlorür*, ${}^{10}_{8}\mathrm{N}\,\mathrm{Cl}$, ist sehr schwer frei von Chlorid darzustellen, weil letzteres sich zu bilden anfängt, ehe noch alles Naphtalin in Chlorür verwandelt ist. Nach Laurent's Vorschrift leitet man über Naphtalin einen Strom von Chlorgas, wobei sich das Chlorür in Gestalt eines ölartigen Körpers bildet. Wenn feste Körner, die das Chlorid sind, sich darin abzusetzen anfangen, hört man mit der Zuleitung des Chlors auf. Die Masse enthält noch freies Naphtalin, man erhält sie darum eine Zeit lang in einer Temperatur von + 60°, wodurch ein Theil des Chlorids von Naphtalin zu Chlorür reducirt wird. Dann giesst man das Chlorür vom Naphtalin ab, vermischt es mit Aether, der nur sehr wenig Chlorid löst, und stellt diese Lösung eine Zeit lang in eine Frostmischung von — 10°, wo sich dann das meiste vom aufgelösten Chlorid absetzt. Darauf wird die Aetherlösung mit Alkohol vermischt und freiwillig verdunsten gelassen. Allmälig setzt sich ein öliges Liquidum ab, welches noch ein wenig Chlorid enthält. Die Flüssigkeit wird davon abgegossen und ferner dem freiwilligen Verdunsten überlassen; was sich dann ferner absetzt, ist rein. Man darf aber die Verdunstung nicht bis zu Ende gehen lassen, weil das Aufgelöste Naphtalin enthält, daher auch das letzte Fünftel, als naphtalinhaltig, für sich zu nehmen ist.

Das Chlorür ist eine gelbliche, ölartige Flüssigkeit, die nicht anders, als mit Docht brennt, und schwerer als Wasser ist, welches sie nicht auflöst. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Für sich destillirt wird es partiell zersetzt unter Entwickelung von Salzsäuregas, bleibt aber noch liquid. Noch nach 6 Destillationen fuhr es fort Salzsäure zu entwickeln. Von Chlor wird es in Chlorid verwandelt. Von Kalium wird es langsam zersetzt, von Kalihydrat bei der Destillation. Das Product wird weiter unten beschrieben.

Von Salpetersäure wird das Chlorür zerstört und in einen zähen, nicht weiter untersuchten Körper verwandelt. Nach Laurent's Analyse besteht das Chlorür aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,435 | 10 | 60,81 |
| Wasserstoff | 3,525 | 8 | 3,97 |
| Chlor | 35,040 | 2 | 35,22 |

= $C^{10}H^{8} + Cl$. Atomgewicht 1256,950.

*Naphtalinchlorid*, $^{10}_{8}N\,Cl^{2}$, entsteht, wenn Chlorgas über Naphtalin bei + 60° bis zur völligen Sättigung geleitet wird; die Verbindung erhält sich dabei flüssig und sieht nach dem Erkalten wie erstarrtes Baumöl aus. Das noch darin enthaltene Chlorür wird mit kleinen Antheilen *kalten* Aethers ausgezogen; das Chlorid bleibt dann als ein weisses Pulver zurück. Es wird nun in dem 30fachen Gewicht kochenden Aethers aufgelöst, aus dem es beim Erkalten in durchsichtigen, rhomboïdalen Tafeln anschiesst. Es *schmilzt* bei + 160° und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Es brennt nur vermittelst eines Dochtes. In offener Luft lässt sich ein Theil unverändert sublimiren, aber bei der Destillation wird es unter Bildung der weiter unten zu beschreibenden Producte zersetzt. Kochender Alkohol löst nur sehr wenig davon auf, und das aufgelöste krystallisirt beim Erkalten in Schuppen heraus. Kalter Aether löst wenig davon, im Sieden weit mehr. Chlor, Brom und Jod wirken nicht darauf. Von Kalium wird es fast mit Explosion zersetzt, unter Abscheidung von Kohle. Salpetersäure zersetzt dasselbe langsam unter Bildung einer eigenen, weiter unten zu beschreibenden Säure. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken nicht darauf. Durch Kalihydrat wird es unter Bildung von Chlorkalium und einem krystallinischen Körper zersetzt. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 44,79 | 10 | 44,974 |
| Wasserstoff | 2,70 | 8 | 2,937 |
| Sauerstoff | 52,51 | 4 | 52,089 |

= $C^{10}H^{8} + 2Cl$. Atomgewicht 1699,606.

*Producte von den Zersetzungen des Chlorürs und Chlorids.* Durch Alkali. Wenn das Chlorür mit Kalihydrat destillirt wird, so entsteht Wasser, Chlorkalium und eine liquide Chlorverbindung. Sie wird nur sehr schwer gebildet und erfordert viele Umdestillirungen. Alle Umstände bei Laurent's Versuchen zeigen, dass er diese Zersetzung

nicht bis zur äussersten Grenze gebracht hat. Das Product war eine farblose, ölige, flüchtige Flüssigkeit, die entzündbar war, und durch Schwefelsäure nicht verändert wurde. Sie bestand aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,1 | 10 | 74,25 |
| Wasserstoff | 4,0 | 7 | 4,24 |
| Chlor | 22,9 | 1 | 21,51 |

Das berechnete Resultat stimmt hier jedoch so wenig mit dem gefundenen, dass die Abweichung etwas Anderes als Beobachtungsfehler sein muss. Es wäre möglich, dass die untersuchte Flüssigkeit ein Gemenge von unzersetztem Chlorür mit $C^{10}H^6$, Dekahexyl, dem Radical der folgenden Verbindung, gewesen wäre. Indessen werden wir bei dem Einfluss der Salpetersäure auf Naphtalin eine Sauerstoffverbindung kennen lernen, die aus $C^{20}H^{14}+O$ zu bestehen scheint. Die obige Verbindung wäre dann ein damit proportionales Chlorür, welches aus $C^{20}H^{14}+Cl$ bestände, und *Ikodekatesseryl-Chlorür* genannt werden könnte.

*Dekahexylchlorür*, $\overset{10}{_6}D\,Cl$, entsteht, wenn Naphtalinchlorid für sich destillirt wird. Es wird Salzsäuregas entwikkelt und aus $C^{10}H^8+4Cl$ entstehen $2HCl$ und $C^{10}H^6+2Cl$. Die letztere Verbindung geht in flüssiger Form über, krystallisirt aber in der Vorlage. In der Retorte bleibt ein geringer kohliger Rückstand. Durch diese Verkohlung entsteht eine kleine Menge einer öligen Flüssigkeit, die sich durch Löschpapier von dem krystallisirten Körper wegnehmen lässt. Dieser wird noch einmal für sich destillirt, um einen Antheil Chlorid, das sich unverändert sublimirt hat, zu zersetzen. Das Destillat wird bis zur Sättigung in Alkohol von + 20° aufgelöst und die Lösung bis zu — 10° abgekühlt, wobei das Dekahexylchlorür krystallisirt. Beim Verdunsten der Mutterlauge bekommt man noch mehr davon, aber gemengt mit Oeltropfen. Es krysallisirt in farblosen, klaren, langen und schmalen rhombischen Prismen mit sehr spitzen Endpyramiden und bildet oft Zwillingskrystalle. Es ist geschmack- und geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es schmilzt leicht und erstarrt bei + 44° zu einer faserig-krystallinischen Masse. Es ist entzündlich und verbrennt mit grün gesäumter Flamme und einem eigen-

hümlichen Geruch, wie er auch von anderen Chlornaphtalin-Verbindungen erzeugt wird. Durch kochendes Kalihydrat wird es nicht zersetzt. Daher entsteht es bei der Behandlung von Naphtalinchlorid mit Kalihydrat. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. Mit Kalium geschmolzen, wird es unter Feuerscheinung zersetzt. Chlor und Brom verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur damit. In der Wärme entwickelt Chlor Salzsäure daraus. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,40 | 10 | 61,4 |
| Wasserstoff | 2,95 | 6 | 3,0 |
| Chlor | 35,65 | 2 | 35,6 |

$= C^{10}H^{6} + Cl$. Atomgewicht $= 1244{,}45$.

Ein damit isomerisches Dekahexylchlorür entsteht, wenn Naphtalinchlorid in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, und in einem sehr langhalsigen Kolben gekocht wird, so dass die Dämpfe wieder condensirt werden und zurückfliessen. Nach einer Stunde wird Wasser zugesetzt, welches das gefällte Chlorkalium auflöst und ein Oel abscheidet, welches derselben Behandlung unterworfen werden muss, bis es bei erneuertem Kochen kein Chlorkalium mehr bildet; alsdann wird es ausgefällt, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Anfangs bildet es eine ölige Flüssigkeit, erstarrt aber nach einiger Zeit zu einer weissen Masse. Es ist geruchlos, in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei $+ 28^{0}$, erstarrt aber erst langsam zwischen $+ 18^{0}$ und $20^{0}$ zu Blättern, lässt sich unzersetzt destilliren, wird nicht von Säuren angegriffen, wird aber von Chlor zersetzt. Kalium zersetzt dasselbe unter Feuererscheinung. Es lässt sich mit dem Vorhergehenden zusammenschmelzen, sie lassen sich aber nachher durch Krystallisation trennen.

*Dekahexylsuperchlorid*, ${}^{10}_{6}D\,Cl^{3}$, wird erhalten, wenn eines der vorhergehenden isomerischen Chlorüre bei gewöhnlicher Lufttemperatur einem Strom von Chlorgas ausgesetzt wird, wobei die Verbindung ganz einfach noch 2 Doppelat. Chlor aufnimmt, ohne dass sich Salzsäure bildet. Es ist fest, hat man aber zuletzt zur Beschleunigung der Operation Wärme angewandt, und die Wirkung des Chlors zu lange fortge-

setzt, so bildet es eine zähe Masse. Durch Schütteln mit kaltem Aether wird es von unverändertem Chlorür gereinigt, wobei sich letzteres auflöst und das Superchlorid sich als ein weisses Pulver abscheidet. Dieses wird hierauf in kochendem Aether aufgelöst, aus welchem es in kleinen, glänzenden farblosen Prismen krystallisirt. Es ist geschmack- und geruchlos, schmilzt leicht und erstarrt wieder bei $+41^{\circ}$ zu einer sehr krystallinischen Masse. Es ist unverändert sublimirbar. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, etwas mehr löslich in kaltem Aether. Von Kalihydrat wird es nicht zersetzt, aber bei gelindem Erwärmen unter Feuerphänomen von Kalium, wobei Kohle abgeschieden wird. Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. In Chlorgas geschmolzen wird es zersetzt. Derselbe Körper wird von Naphtalin und seinen Chlorverbindungen hervorgebracht, wenn sie bis zu einem gewissen Grad in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt werden; man erhält sie aber dann stets gemengt mit mehreren der vorhergehenden Chlorverbindungen. Nach den letzten Versuchen von Laurent besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,66 | 10 | 35,80 |
| Wasserstoff | 1,88 | 6 | 1,76 |
| Chlor | 62,66 | 6 | 62,44 |

$= C^{10}H^{6} + 3\text{Cl}$.

*Dekapentylchlorid* wird erhalten, wenn man das liquide Naphtalinchlorür in der Wärme oder im directen Sonnenlichte der Einwirkung von Chlorgas aussetzt, bis es zu einem dikken Oel geworden ist. Es wird dann in der kleinsten Menge Aether aufgelöst, und einige Stunden lang durch Eis abgekühlt, wobei Naphtalinchlorid anschiesst. Die Aetherlösung wird abgegossen und eingetrocknet, der zurückbleibende ölartige Körper mit Kali in Alkohol gekocht, und dieses mehrere Male mit neuen Quantitäten von Kalilösung wiederholt, bis das Oel in einen festen krystallisirten Körper verwandelt ist. Anstatt der Behandlung mit Kali kann er auch destillirt werden, wobei Salzsäure sich bildet und weggeht, aber dann wird er nicht so sicher rein. Jedenfalls muss er in einem warmen Gemisch von 3 bis 4 Th. Aether und 1 Th. Alkohol aufgelöst werden, während dessen Erkalten er dann

in zolllangen, gestreiften Prismen anschiesst; bei der freiwilligen Verdunstung der Lösung setzt sich noch mehr ab. Wenn die Krystalle gelblich sind, müssen sie wieder in einem Gemisch von gleichen Theilen Aether und Alkohol aufgelöst und umkrystallisirt werden. Im reinen Zustand ist es farblos, geruchlos, weich, wie Wachs knetbar; es schmilzt bei + 75° und erstarrt in rectangulären Blättern mit Diagonalkreuzen, und zwischen diesen parallel den Seiten gestreift. Es kann unverändert destillirt werden, ist unlöslich in Wasser, beinahe unlöslich in Alkohol, auch kochendem, aber leicht löslich in Aether. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme aufgelöst, aber in einen andern, im Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Kalium entzieht ihm das Chlor unter Feuererscheinung. Bei etwas erhöhter Temperatur wird seine Zusammensetzung durch Chlorgas verändert. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,32 | 20 | 52,30 |
| Wasserstoff | 2,25 | 10 | 2,14 |
| Chlor | 45,43 | 6 | 45,56 |

$= 2C^{10}H^{5} + 3Cl$.

*Bromnaphtalin.* Die Reaction zwischen Naphtalin und flüssigem Brom ist so heftig, dass zu gleicher Zeit Bromür, Bromid und Dekahexylbromür, unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, entstehen. Dieses Gemenge ist flüssig. Laurent hat nicht versucht, gasförmiges Brom langsam auf Naphtalin einwirken zu lassen, um das Bromür und Bromid kennen zu lernen, sondern er hat die Wirkung des Broms unter gelinder Erwärmung und so lange sich Bromwasserstoffsäure entwickelte, untersucht. Es entsteht hierbei Dekahexylbromür, welches ein fester Körper ist, den man durch Auflösung in Alkohol und Krystallisation reinigt. Es krystallisirt in farblosen, langen, sechsseitigen Prismen, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, wird wenig durch Schwefelsäure verändert, und erst beim Kochen von Salpetersäure angegriffen. Kalium zersetzt es beim Erhitzen mit Feuererscheinung. Es lässt sich mit Schwefel zusammenschmelzen, aber beide Körper trennen sich beim Erstarren wieder in unterscheidbaren Krystallen. Wird die Masse einer höheren Temperatur ausgesetzt, so

geht der Schwefel eine innigere Verbindung ein, die sich noch bei — 10° flüssig erhält. Destillirt man diese Verbindung, so gehen Bromwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff weg, während ein schwarzer Körper zurückbleibt. Unter Beihülfe von Wärme treibt Chlor das Brom daraus aus. Seine Zusammensetzung ist:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 42,17 | 10 | 42,9 |
| Wasserstoff | 2,25 | 6 | 2,1 |
| Brom | 55,58 | 2 | 55,0 |

$= C^{10}H^{6} + Br$. Atomgewicht = 1780,11.

Wird Dekahexylchlorür in einem verschlossenen Gefäss mit Brom im Ueberschuss behandelt, so verbinden sie sich, sie werden zuerst flüssig und erstarren darauf zu einem krystallisirten Körper. Das überschüssige Brom wird mit Kalilauge weggenommen, worauf eine Verbindung von 1 Atom Dekahexylsuperchlorid mit 2 Atomen Dekahexylsuperbromid $= {}^{10}_{6}D Cl^{3} + 2\, {}^{10}_{6}D Br^{3}$ übrig bleibt. Sie gleicht im Ansehen dem Superchlorid, ist leicht schmelzbar und schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

Mit *Jod* konnte Laurent keine Naphtalinverbindung hervorbringen, und die Versuche, das Naphtalin mit *Cyan* zu verbinden, führten zu keinem bestimmten Resultat.

*Naphtalin mit Salpetersäure.* Bei Untersuchung des Verhaltens des Naphtalins und seiner Chlorverbindungen zur Salpetersäure hat Laurent sehr interessante Resultate erhalten, die zeigen, dass das Naphtalin in dieser Beziehung das Benzin (Th. VI, S. 188) nachahmt. Nach den von Laurent erhaltenen Resultaten ist diese Einwirkung der Salpetersäure sehr einfach: aus 2 Doppelat. Naphtalin $= C^{20}H^{16}$ und 1 At. Salpetersäure wird 1 At. Wasser gebildet, dessen Wasserstoff von dem Naphtalin und dessen Sauerstoff von der Salpetersäure genommen wird; dadurch entstehen andererseits $C^{20}H^{14} + \dddot{N}$, die mit einander verbunden bleiben; allein sowie z. B. das salpetrigsaure Aethyloxyd nicht aus $C^{4}H^{10} + \dddot{N}$ bestehend angesehen werden kann, sondern eine Verbindung der salpetrigen Säure mit einem organischen Oxyd ist, so ist jenes wahrscheinlich auch eine Verbindung der salpetrigen Säure mit dem Oxyd von $C^{20}H^{14} = C^{20}H^{14}O + \dddot{N}$.

Das Radical dieses Oxyds ist dann das Ikodekatesseryl (vergl. oben S. 633), wonach der Name dieser Verbindung *salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd* wird. Laurent nennt sie *Nitronaphtalase*. Gleichzeitig mit dieser einfachen Zersetzung zwischen der Säure und dem Naphtalin geht noch eine andere vor, bei welcher die Säure mehr Sauerstoff verliert, sich Stickoxydgas entwickelt, und ein ölartiger Körper entsteht, über dessen Eigenschaften und Zusammensetzung von Laurent keine Versuche angestellt worden sind, so aufklärend auch wahrscheinlich die Resultate gewesen wären. Wird das Naphtalin mit kochender Salpetersäure behandelt, so schmilzt es auf der Oberfläche dieser Säure, es entwickeln sich rothe Dämpfe, und nach 15 bis 20 Minuten hat der geschmolzene gelbe Körper alle Eigenschaften des Naphtalins verloren. Lässt man ihn langsam erkalten, so erstarrt er zu einem Gewebe von gelben Krystallen, die den ölartigen Körper zwischen sich einschliessen. Das meiste davon scheidet man ab, indem man die Masse auf Löschpapier legt, von dem das ölartige Liquidum eingesogen wird. Darauf werden die Krystalle bis zur Sättigung in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus beim Erkalten das Oel niederfällt, dem jedoch etwas von den Krystallen mitfolgt. Der Alkohol wird von dem Oel abgegossen und verdunsten gelassen, wobei die Verbindung anschiesst, die aber einige Male umkrystallisirt werden muss, um völlig rein zu sein. Durch Behandlung mit Alkohol kann man aus dem Oel noch etwas von der krystallisirten Verbindung abscheiden.

Laurent gibt ausserdem an, dass das Naphtalin die Dämpfe von rauchender Salpetersäure absorbirt, und ohne alle äussere Erwärmung dieselbe krystallisirende Verbindung liefert, vermischt mit einem flüssigen Körper, der jedoch verschieden von dem zu sein scheint, welcher beim Kochen mit Salpetersäure gebildet wird.

Das salpetrigsaure Ikodekatesseryloxyd krystallisirt in schwefelgelben, vierseitigen Prismen mit sehr langer, vierseitiger Zuspitzung, schmilzt bei + 43°, schiesst aber beim Erkalten wieder an, wobei das Thermometer bis + 54° steigt. Dieses Verhalten ist nicht leicht zu verstehen, wenn es anders nicht auf einer unrichtig geschriebenen Zahl beruht, z. B. 54° anstatt 45°. Einzelne geschmolzene Tropfen erhalten

sich geschmolzen nach dem Erkalten, erstarren aber, sobald sie berührt werden. Bei einer mässigen Hitze lässt es sich unverändert sublimiren, wird dabei aber die Temperatur zu hoch, so verbrennt es mit rothem Feuer und mit einer Art von Detonation. Es reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Von Chlor wird es in der Wärme zersetzt, wobei es ein pommeranzenrothes Oel liefert, welches sich beim Erkalten mit Krystallen anfüllt. Das darin krystallisirte ist Dekahexylchlorid ($C^{10}H^{6}+2Cl$). Von Brom wird es in Dekahexylbromür ($C^{10}H^{6}+Br$) zersetzt. Es lässt sich mit Schwefel zusammenschmelzen, wird aber die Verbindung stärker erhitzt, so liefert sie schwefligsaures Gas und wird grün. Das Grüne darin kann mit Aether ausgezogen werden. Das, was der Aether ungelöst lässt, bläht sich stark auf und wird verkohlt, wenn es stärker erhitzt wird. Beim Schmelzen wird es von Kalium zersetzt mit schwacher Detonation. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst, und durch Wasser daraus wieder gefällt. In der Wärme wird es zerstört, die Säure wird braun und wird nicht mehr von Wasser gefällt, aber sie ist dann in eine eigenthümliche Säure verwandelt, die mit Kalkerde ein in Wasser und Alkohol lösliches Salz gibt. Salpetersäure nimmt daraus den Wasserstoff weg, wie ich weiter unten zeigen werde. Salzsäure wirkt nicht darauf. Eben so wenig eine Lösung von Kalihydrat in Wasser, aber eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol löst es mit rother Farbe. Wird diese Lösung in Schwefelsäure getropft, so wird diese in dem Mase, wie die Zersetzung des Eingetropften fortfährt, grün, blau und am Ende violett. Durch fortgesetzte Verdunstung der Alkohollösung wird die Masse unter Aufblähen und Zurücklassen einer blasigen aufgeschwollenen Kohle zersetzt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 69,86 | 20 | 69,73 |
| Wasserstoff | 4,07 | 14 | 3,97 |
| Stickstoff | 8,53 | 2 | 8,07 |
| Sauerstoff | 17,54 | 4 | 18,28 |

Atomgewicht = 2193,16 = $C^{20}H^{14}O+\tilde{\ddot{N}}$.

Laurent glaubt, dass es ihm geglückt sei, das Oxyd daraus abzuscheiden, indem er 1 Th. salpetrigsaures Ikodekatesseryloxyd mit 8 Th. Kalkerde wohl vermischte und das

Gemisch bei einer sehr gemäsigten Hitze destillirte. Als Destillationsproducte bekommt man dann Ammoniak, ein braunes Brandöl, eine Portion unzersetzten salpetrigsauren Ikodekatesseryloxyds, hinten im Halse der Retorte aber wird ein dickes, gelbes Liquidum verdichtet, welches beim Erkalten erstarrt. Dies hält er für das Oxyd. Es wird durch Aether, worin es beinahe unlöslich ist, von dem mitgefolgten Brandöl gereinigt. Es ist ein gelber, krystallinischer Körper, welcher bei + 250° zu sublimiren anfängt, ohne zu schmelzen. In höherer Temperatur schmilzt er, geräth in's Kochen, gibt ein gelbes Gas, welches zu gelben Blättern und Nadeln verdichtet wird. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unauflöslich, aber von Schwefelsäure wird es aufgelöst, die auch von kleinen Mengen desselben eine schöne, veilchenblaue Farbe annimmt. Wasser fällt es wieder unverändert. Laurent fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 87,00 | 20 | 89,08 |
| Wasserstoff | 4,80 | 14 | 5,09 |
| Sauerstoff | 8,20 | 1 | 5,83 |

Aber das Resultat der Analyse weicht zu sehr von dem der Rechnung ab, um als ein Beweis gelten zu können, dass der untersuchte gelbe Körper wirklich das fragliche Oxyd sei.

*Salpetrigsaures Dekahexyloxyd*, ${}^{10}_{6}\dot{D}\ddot{\bar{N}}$, entsteht, wenn das vorhergehende mit Salpetersäure gekocht wird, oder wenn man bei der Bereitung des vorhergehenden das Kochen mit Salpetersäure fortsetzt, bis kein ölartiger Körper mehr oben aufschwimmt. Lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie krystallinisch. Den Ueberschuss von Salpetersäure zieht man mit lauwarmem Wasser aus und wäscht darauf das Ungelöste mit warmem Alkohol. Das, was dann zurückbleibt, ist salpetrigsaures Dekahexyloxyd. Es entsteht, wenn 1 Doppelatom Naphtalin 2 At. Wasserstoff verliert, die auf Kosten der Säure zu Wasser oxydirt werden, worauf das, was von der Säure übrig bleibt, mit dem, was vom Naphtalin bleibt, sich verbindet zu $C^{10}H^{6}+\ddot{\bar{N}}$, was zufolge der oben angeführten Gründe wahrscheinlich $= C^{1} H^{6} O + \ddot{\bar{N}}$ ist. Auf die angeführte Weise bereitet, bildet es ein krystallinisches, farbloses Pulver, welches ganz neutral ist, bei

+ 185°

+ 185° schmilzt, unverändert in Nadeln sublimirt, und in Masse stark erhitzt mit rothem Feuer detonirt. Es ist unlöslich im Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, etwas mehr in Aether. Es löst sich in Schwefelsäure, und wenn die Säure damit in der Wärme gesättigt ist, so krystallisirt es daraus beim Erkalten. Wasser fällt den Rest aus. Salpetersäure und Salzsäure wirken nicht darauf. Mit Schwefel kann es zusammengeschmolzen werden und gibt damit in höhorer Temperatur schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, während Kohle zurückbleibt. Kochendes Kalihydrat entwickelt daraus langsam Ammoniak und färbt sich braun, aber das Meiste erhält sich unverändert. Bei der Destillation mit Kalkerde liefert es Ammoniak, Naphtalin und ein braunes Oel. Die Kalkerde bleibt mit Kohle gemengt und theilweise mit Kohlensäure verbunden zurück. Laurent fand diesen Körper zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 54,73 | 10 | 55,43 |
| Wasserstoff | 2,90 | 6 | 2,41 |
| Stickstoff | 12,70 | 2 | 12,80 |
| Sauerstoff | 29,57 | 4 | 29,06 |

Atomgewicht = 1378,80 = $C^{10}H^{6}O + \ddot{N}$.

*Dekatetrylsäure*, $\overset{10}{_{4}}\ddot{D}$. Diese ebenfalls von Laurent entdeckte Säure wurde erhalten, als Naphtalinchlorid, $C^{10}H^{8} + 2Cl$, mit Salpetersäure behandelt wurde. Laurent nannte sie Naphtalinsäure, ein Name, den ich nicht für annehmbar halte, aus dem Grunde, weil nicht Naphtalin darin das Radical ist, und die Säure auch nicht unmittelbar aus Naphtalin erhalten wird, wenn anders sie nicht durch Behandlung des Naphtalins mit Königswasser entsteht.

Nach Laurent's Vorschrift wird sie auf folgende Weise bereitet: Man kocht in einer Retorte 1 Th. Naphtalinchlorid mit dem 4- bis 5fachen Gewicht concentrirter Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke, so lange noch Stickoxydgas entwickelt wird, was 12 bis 16 Stunden dauern kann. Darauf wird die Flüssigkeit ausgegossen und im Wasserbade zur Trockne verdunstet, wobei eine gelbliche krystallinische Masse zurückbleibt. Diese wird in Wasser aufgelöst, wobei eine geringe Menge einer braunen Substanz sich ungelöst abscheidet. War noch Naphtalinchlorid unzersetzt, so bleibt

auch dieses ungelöst. Die noch kochend filtrirte Flüssigkeit setzt den grössten Theil der Säure in perlmutterglänzenden Schuppen ab. Durch Verdunstung liefert die Mutterlauge noch mehr davon. Die Krystalle besitzen eine röthliche Farbe, die ihnen nicht angehört und durch wiederholte Umkrystallisirungen verschwindet, die aber am schnellsten abgeschieden wird, wenn sie sublimirt werden, wobei jedoch dieselbe Vorsicht zu beobachten ist, welche bei der Benzoësäure angeführt wurde.

Die sublimirte Säure gleicht im Ansehen vollkommen der sublimirten Benzoësäure; sie bildet lange, feine, vierseitige, farblose Prismen mit rhomboïdalischer Basis, die oft federähnlich vereinigt sind; sie ist geruchlos, aber ihr Dampf bei der Sublimation reizt zum Husten; sie schmeckt schwach, nicht unangenehm, schmilzt bei + 105° und erstarrt wieder zu einer faserig krystallinischen Masse. Sie kann angezündet werden und brennt mit einer weissen rusenden Flamme. An der Luft verändert sie sich nicht, aber in einer verschlossenen Flasche findet man sie oft auf die inneren Wände derselben sublimirt, wenn diese Temperaturwechseln ausgesetzt ist. In feuchtem Zustande röthet sie stark das Lackmuspapier. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser und wird viel reichlicher von kochendem aufgelöst. Von Alkohol und Aether wird sie aufgelöst. Chlor wirkt nicht darauf. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie in der Wärme auf, aber sie krystallisirt daraus wieder unverändert aus. Laurent fand die sublimirte Säure zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,70 | 10 | 64,20 |
| Wasserstoff | 2,38 | 4 | 2,10 |
| Sauerstoff | 32,92 | 4 | 33,64 |

Atomgewicht 1189,31 = $C^{10} H^{4} + 4 O$. Sättigungscapacität = 8,41 oder ¼ ihres Sauerstoffgehalts.

Laurent hat keine Versuche angestellt, um darzulegen, dass diese sublimirte Säure nicht 1 Atom Wasser enthält, auch hat er keins von ihren Salzen verbrannt, was doch der sicherste Beweis gewesen wäre, besonders wenn dazu das Silbersalz angewandt wurde. Aber er schliesst dies daraus, dass, wenn die sublimirte Säure in kochendem Wasser auf-

gelöst und krystallisiren gelassen wird, die Krystalle aus $C^{10}H^6O^5 = C^{10}H^4O^4 + \dot{H}$ bestehen. Es ist klar, dass, wenn die Säure aus $C^{10}H^2O^3$ besteht, ihr Name Dekadylsäure sein muss.

Mit den Basen bildet sie eigenthümliche Salze. Die mit alkalischer Basis sind leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze der alkalischen Erden dagegen sind schwer löslich. Diese Salze werden beim Glühen unter Aufblähen und wurmartigen Bewegungen zersetzt, wobei sie ein krystallinisches, noch nicht untersuchtes Sublimat geben. Aus den warmen Auflösungen derselben schiesst die Dekatetrylsäure, auf Zusatz von Salzsäure, beim Erkalten an. Aus den unlöslichen Salzen wird sie sublimirt, wenn sie in dem Ende einer zugeblasenen Glasröhre mit ein wenig Schwefelsäure befeuchtet werden.

*Dekatetrylsaures Kali*, $\dot{K}\,{}^{10}_{4}\dddot{D}$, ist so leicht löslich, dass es nur schwierig krystallisirt zu erhalten ist. Wird aber seine concentrirte Lösung mit Aether vermischt, so schiesst es daraus in Schuppen an.

*Das Natronsalz*, $\dot{N}a\,{}^{10}_{4}\dddot{D}$, verhält sich auf gleiche Weise, aber er schiesst aus seiner in der Siedhitze gesättigten Lösung im Alkohol an und bildet dann ebenfalls Schuppen.

*Das Ammoniaksalz* ist in neutralem Zustande nicht untersucht. Beim Verdunsten wird es sauer, auch wenn es der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Das saure Salz schiesst in regelmässigen Prismen mit rhomboïdalischer Basis an. Es hat natürliche Durchgänge, die mit jener parallel sind, und kann nach diesen mit der Messerspitze in sehr dünne Lamellen gespalten werden. Bisweilen schiesst es in Octaëdern mit rhombischer Basis an. Es verändert sich nicht in der Luft, röthet Lackmus, kann ohne Zersetzung geschmolzen werden, liefert aber bei stärkerer Erhitzung Ammoniak, Wasser und ein Sublimat, welches weiter unten angeführt werden soll, lässt aber keinen Rückstand. Laurent analysirte dieses Salz durch Verbrennung und fand es aus 4 At. Säure, 3 At. Ammoniak und 4 At. Wasser zusammengesetzt. Dieses Salz besteht also aus 3 At. dekatetrylsaurem Ammoniak und 1 At. dekatetrylsaurem Wasser

$= \dot{H}\dddot{\bar{D}} + 3\,\overline{N}\overline{H}^4\,\dddot{\bar{D}}$. Ein ganz entsprechendes Salz bildet nach Mitscherlich die Schwefelsäure mit Ammoniak. *)

Das Sublimat, welches aus diesem Salz durch trockne Destillation erzeugt wird, hat folgende Eigenschaften: Es bildet leichte Krystallschuppen, ist farblos, geruch- und geschmacklos; schmilzt leicht und erstarrt zu einer faserigen Masse; sublimirt unverändert. In kaltem Wasser löst es sich wenig, aber reichlicher in kochendem, aus dem es beim Erkalten in Schuppen krystallisirt. Von Alkohol wird es aufgelöst. Chlor und verdünnte Säuren wirken nicht darauf, Concentrirte Schwefelsäure löst es in gelinder Wärme auf. Wasser scheidet daraus Dekatetrylsäure aus und die Säure enthält Ammoniak. Mit Kalihydrat gibt es Ammoniak, welches beim Kochen entwickelt wird, und dekatetrylsaures Kali. Es ist also eine Amidverbindung. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,63 | 20 | 64,55 |
| Wasserstoff | 2,77 | 10 | 2,64 |
| Sauerstoff | 23,70 | 6 | 25,34 |
| Stickstoff | 8,90 | 2 | 7,47 |

$= C^{20}H^4O^6 + \overline{N}\overline{H}^2$, oder vielleicht richtiger $= 2\,(C^{10}H^2O^3) + \overline{N}\overline{H}^2$, Dekadyloxyd-Amidür. Laurent nennt es Naphtalimid und betrachtet es als $2\,(C^{10}H^4O^3) + \overline{N}H$. Er glaubt, dass es einen Körper $= NH$ gäbe, welchen er Imid nennt, und für den er auch in der Zusammensetzung von einigen anderen Körpern Beweise zu finden glaubt; aber so lange kein Umstand darlegt, auf welcher Seite die Wasserstoffatome fehlen, ist diese Ansicht vollkommen willkührlich, und es ist dann weit wahrscheinlicher, die Ansicht an Formen zu knüpfen, die mit gewöhnlichen Verhältnissen übereinstimmen. Welche Zusammensetzungs-Ansicht man auch wählt, so ist es klar, dass der Hinzutritt von 2 At. Wasser 1 Doppelat. Ammoniak und 2 At. Dekatetrylsäure hervorbringt. Seine Bildung bei der Sublimation geschieht auf die Weise, dass aus dem sauren Ammoniaksalze zuerst 1 Doppelat. Ammoniak und 2 At. Wasser weggehen, worauf zweifach dekatetrylsaures Ammonium zurückbleibt, welches zersetzt wird in

*) Diese Angabe ist erst nach der Publication des IV. Bds. mitgetheilt worden, daher dieses Salz darin nicht aufgeführt ist.

1 At. Amid und 3 At. Wasser; durch Restitution von 2 At. Wasser geht es wieder in Ammoniak und Dekatetrylsäure zurück, wenn das Amid mit Kali, und von 3 At. Wasser in Ammoniumoxyd und Dekatetrylsäure, wenn es mit Schwefelsäure behandelt wird.

*Das Baryt- und das Kalksalz* fallen in Gestalt von Krystallschuppen nieder, wenn sie durch doppelte Zersetzung hervorgebracht werden. Diese Schuppen lösen sich in vielem hinzugefügten Wasser auf.

*Das Zinkoxydsalz* setzt sich auf gleiche Weise in krystallinischen Körnern ab.

*Das Blei- und das Silberoxydsalz*, durch doppelte Zersetzung in warmen Auflösungen hervorgebracht, setzen sich beim Erkalten in glänzenden Krystallschuppen ab.

*Dekatetrylsaures Aethyloxyd*, ${}^{4}_{10}\dot{A}e\,{}^{10}_{4}\dddot{D}$, wird in Gestalt einer ölähnlichen Flüssigkeit erhalten, wenn man Dekatetrylsäure, Alkohol und Salzsäure zusammenkocht und die Flüssigkeit nachher mit Wasser verdünnt, wobei der Aether niederfällt. Man kann auch den Alkohol abdestilliren, so dass man den Aether zurückbehält. Er ist nicht weiter untersucht worden.

*Paranaphtalin.* Dumas hat in dem Steinkohlentheer noch einen Körper gefunden, welchen er Paranaphtalin nennt aus dem Grunde, weil er die procentische Zusammensetzung des Naphtalins hat, aber sein 1½faches Atomgewicht. Dumas beschreibt seine Bereitung folgendermasen: die Destillation des Steinkohlentheers kann man in 4 unterschiedene Epochen theilen. In der ersten bekommt man ein Oel, welches nur Naphtalin enthält; in der zweiten wird noch ein Oel erzeugt, welches aber sowohl Naphtalin als Paranaphtalin enthält, die sich durch Alkohol leicht trennen lassen; die dritte gibt ein zähes Destillat, welches meist aus Paranaphtalin und einer zähen Substanz besteht, wovon sich ersteres nur schwer trennen lässt; und die vierte endlich enthält, nebst den Producten der dritten, die rothgelbe Substanz, die sich bei allen Destillationen der Art zuletzt zeigt. Um das Paranapthalin aus dem Destillat der zweiten Epoche zu erhalten, wird es bis zu — 10° abgekühlt. Das Paranaphtalin schiesst dabei in Körnern an; man scheidet es ab und presst es aus. Mit Alkohol zieht man nachher das noch rückständige Oel und

Naphtalin aus und reinigt alsdann das Paranaphtalin durch 2 bis 3 Mal wiederholte Sublimation. Aus den Producten der dritten und vierten Epoche scheidet man das Paranaphtalin mit der möglichst kleinsten Menge Terpenthinöls ab, welche Lösung man hernach bis zu — 10° abkühlt, wobei das Paranaphtalin krystallisirt. Es wird mit Alkohol ausgewaschen und sublimirt.

Nach der Sublimation bildet das Paranaphtalin gewundene, blättrige Krystalle; es schmilzt bei + 180° und kocht erst über 300°. Gleichwohl lässt es sich bei einer niedrigeren Temperatur, als wobei es schmilzt, sublimiren. Bei der ersten Sublimation hinterlässt es Kohle, die nachher jedes Mal weniger wird. Sein Gas hat 6,741 spec. Gewicht. In Wasser, Alkohol und Aether ist es unlöslich. Von kochendem Alkohol wird es in geringer Menge aufgelöst; es scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken ab. Sein bestes Lösungsmittel ist Terpenthinöl. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zu einer schmutziggrünen Flüssigkeit aufgelöst. Ob es eine entsprechende Paranaphtalin-Unterschwefelsäure bilde, scheint Dumas nicht untersucht zu haben. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit angegriffen, es entwickelt sich Stickoxydgas und es bleibt ein Rückstand, der wenigstens theilweise in zusammengewundenen Nadeln sublimirbar ist. Nach Dumas's Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 93,8 | 15 | 93,87 |
| Wasserstoff | 6,2 | 12 | 6,13 |

Dass die Anzahl von Atomen so gross ist, hat Dumas durch das spec. Gewicht des Gases gezeigt. Dasselbe besteht nämlich aus:

| | |
|---|---|
| 15 Volumen Kohlengas | = 12,6420 |
| 12 Volumen Wasserstoffgas | = 0,8256 |
| Verdichtet zu 2 Vol. Paranaphtalingas | = 13,4676, |

woraus folgt, das 1 Volumen wiegt $\frac{13,4676}{2} = 6,7335$, was mit dem Wägungsversuche nahe übereinstimmt. Man kann daraus folgern, dass das Aequivalent des Paranaphtalins von 2 Volumen des Gases ausgemacht wird, gleichwie dieses mit dem Naphtalin der Fall ist. Seine Aequivalentzahl oder das Gewicht seines Doppelatoms ist 1221,297.

Laurent hat die Producte der Zersetzung des Paranaphtalins durch Salpetersäure untersucht uud gefunden, dass sie von denen des Naphtalins verschieden sind. Es wird in einen sauerstoffhaltigen, krystallinischen Körper verwaudelt, der durch Sublimation gereinigt werden kann, wiewohl dabei ein Theil zerstört wird. Er ist farblos, geruch- und geschmacklos, brennbar, unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Aether. Von Schwefelsäure wird er leicht aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt. Auch wird er von kochender Salpetersäure etwas aufgelöst. Salzsäure, Kalihydrat und Kalkerde verändern ihn nicht. Laurent fand ihn zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 81,0 | 7 | 81,096 | 15 | 82,1 |
| Wasserstoff | 3,6 | 4 | 3,776 | 8 | 3,5 |
| Sauerstoff | 15,4 | 1 | 15,128 | 2 | 14,4, |

$= C^7H^4 + O$. Laurent berechnet die Zusammensetzung zu $C^{15}H^8O^2$; aber diese Zusammensetzungsformel weicht um mehr als 1 Procent im Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt vom gefundenen Resultat ab.

*Producte von der Einwirkung des Chlors auf das Steinkohlentheer-Oel.* Laurent destillirte den Steinkohlentheer und beendigte die Destillation, als die Masse in der Retorte zähe zu werden anfing. Dabei ging ein gelbliches Oel über, welches nun der Gegenstand der Untersuchung wurde. Es wurde 12 Stunden lang Chlorgas hindurch geleitet und darauf abgekühlt, wobei Naphthalin anschoss. Es wurde filtrirt, Chlorgas 2 ganze Tage lang aufs Neue hindurch geleitet, bis 0° abgekühlt und mehrere Stunden lang sich selbst überlassen, wobei sich festes Naphtalinchlorid abschied. Das Flüssige wurde davon abgeschieden und destillirt. Dabei ging anfänglich viel Chlor gasförmig weg. Darauf destillirte das Oel mit Salzsäure begleitet über. Endlich blieb in der Retorte eine zähe und braune Substanz, und dann wurde die Destillation beendet.

Das destillirte Oel wurde in kleinen Mengen nach einander mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, was so lange fortgesetzt wurde, als ein neuer Zusatz von Schwefelsäure noch die Entwickelung von Salzsäuregas veranlasste. Darauf wurde die Schwefelsäure ab-

geschieden und das Oel mit Wasser gewaschen. Beim Austreiben der Salzsäure nahm die Schwefelsäure aus dem Oel eine Substanz auf, durch welche sie eine Rosenfarbe bekam. Diese Substanz wurde aus der Säure durch Alkali gefällt und sie besass einen unerträglichen Geruch. Weitere Versuche wurden damit nicht angestellt, wiewohl ihre basischen Charactere ein weit höheres Interesse darzubieten scheinen, als der von der Schwefelsäure nicht aufgenommene Theil.

Dieser letztere Theil wurde durch flüssiges kaustisches Ammoniak in eine weisse, halbfeste Masse verwandelt, aus welcher kochendes Wasser ein Ammoniaksalz auszog. Das ungelöste war ein braunes Oel, welches mit neuem Ammoniak eine neue Portion desselben Salzes gab und ein braunes Oel zurückliess, worauf Ammoniak nicht mehr wirkte. Das Ammoniaksalz schoss in Körnern an. Dieses Salz besteht aus 2 verschiedenen Ammoniaksalzen, die mit einer rothbraunen Substanz verunreinigt sind, welche mit einigen Tropfen Salpetersäure ausgefällt werden kann. Wird darauf die Flüssigkeit filtrirt und mit verdünnter Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaction vermischt, so fällt ein Coagulum von beiden Säuren nieder, ähnlich geronnener *Milch*, welches auf einem Filtrum gewaschen, getrocknet und durch Ueberdestillirung gereinigt wird.

Um sie zu trennen, werden die Säuren mit einer schwachen Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, während man allmälig kleine Mengen von Natron zusetzt in dem Mase, als es gesättigt wird. Wenn dann die Flüssigkeit bei fortgesetztem Kochen alkalisch bleibt, so hat das Natron die eine Säure aufgenommen und die andere in Gestalt eines Oels zurückgelassen. Aus dem Natron wird die aufgelöste Säure wieder mit Salpetersäure ausgefällt. Diese Säure hat Laurent Acide chlorophénisique genannt. Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt in farblosen, rhombischen, nadelförmigen Prismen, sie hat einen widrigen Geruch, der von den Händen sehr langsam verschwindet und sich, auf eine auch für andere beschwerliche Weise, mehrere Tage erhalten kann. Sie schmilzt bei + 44° und kommt bei + 250° ins Kochen, wobei sie sich vollkommen in Tropfen sublimirt, die zu Gruppen von Nadeln erstarren. Von Wasser wird sie wenig aufgelöst, wird aber das Wasser

mit ein wenig Alkohol vermischt und damit gekocht, so löst sich die Säure auf und schiesst beim Erkalten in langen Nadeln wieder an. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Aus der Lösung in Alkohol fällt Wasser Tropfen, die Alkohol enthalten und erst allmälig erstarren, wenn das Wasser den Alkohol aufnimmt. Schwefelsäure und Salzsäure wirken nicht darauf, aber Salpetersäure zersetzt sie in eine neue, krystallinische, sehr flüchtige Verbindung. Chlor zersetzt sie in der Wärme. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 35,94 | 12 | 35,34 |
| Wasserstoff | 1,99 | 8 | 1,93 |
| Chlor | 50,00 | 6 | 51,17 |
| Sauerstoff | 12,07 | 3 | 11,56 |

Atomgewicht = 2595,11. Aber dies ist die wasserhaltige Säure = $C^{12}H^{6}Cl^{6}O^{2}+\dot{H}$; als ihr Barytsalz analysirt wurde, ergab sich das Atomgewicht zu 2482,4 und der Baryterdegehalt in dem Salz nach dem Versuch zu 27,99 und nach der Rechnung zu 27,81.

Die Salze dieser Säure verbrennen mit dem Geruch der Säure und lassen dabei das Radical der Base mit Chlor verbunden zurück. Die Salze der stärkeren Basen lassen bei der trocknen Destillation Chlorür und Kohle zurück, während der grösste Theil der Säure unverändert übergeht, wobei ⅓ der Säure Kohlenstoff und Chlor zurückzulassen scheint, während der Wasserstoff und Sauerstoff davon als Wasser mit ⅔ der Säure übergehen. Inzwischen möchte diese Angabe unter keiner anderen Bedingung gegründet sein, als dass zugleich Kohlensäure auf Kosten des Sauerstoffs der Base entwickelt würde. Die Lösung dieser Salze in Wasser wird durch Säuren coagulirt; selbst Kohlensäure scheidet ein wenig von der Säure ab. Die Salze von *Kali* und *Natron* sind leichtlöslich; das letztere krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Das *Barytsalz* ist schwerlöslich, kann aber auch in seideglänzenden Nadeln erhalten werden. Das *Ammoniaksalz* wird während dem Verdunsten sauer und schiesst in feinen, kurzen und ziemlich schwerlöslichen Nadeln an, die in dem Aufbewahrungsgefäss leicht sublimiren, wenn sie vom Sonnenlichte getroffen werden. Nach

Laurent's Analyse besteht dieses Salz aus 1 Doppelatom Ammoniumoxyd, 2 At. Säure und 3 At. Wasser = $\dot{N}H^4 + 2C^{12}H^6Cl^6O^2 + 3\dot{H}$. Mit Thonerde bildet sie eine weisse, gelatinöse, mit Eisenoxydul eine weisse, mit Eisenoxyd eine röthliche, mit Blei- und Quecksilberoxyd eine weisse, und mit Silberoxyd eine gelbe Verbindung; alle diese Verbindungen sind unlöslich; die letztere wird beim Kochen grünlich.

In Betreff der Natur dieser Säure stellte Laurent die Ansicht auf, dass sie ein Radical enthalte, welches er Chlorophénise nennt, und welches aus $C^{12}H^6Cl^6$ bestehe, entstanden aus $C^{12}H^{12}$, worin 6 Atome Wasserstoff gegen 6 Atome Chlor vertauscht worden wären. Um dieses Radical in isolirter Gestalt darzustellen, sättigte er Benzin mit Chlorgas im Sonnenlichte und erhielt Krystalle von Chlorbenzin, die mit dem vorher bekannten gleiche Zusammensetzung hatten, nemlich $CH + Cl$, was Laurent mit 6 multiplicirt zu $C^{12}H^{12}Cl^{12}$; aber diese schmolzen erst bei + 135° bis + 140° (während dagegen die gewöhnlichen bei + 50° schmelzen), und bildeten sehr platte rhombische Prismen. Wenn sie in einer kochenden Lösung von Kalihydrat in Alkohol aufgelöst wurden, so fällte Wasser daraus ein farbloses Oel aus, welches schwerer als Wasser war, unverändert destillirt werden konnte, sich in Alkohol und Aether löste, und von Chlor, Schwefelsäure und Kali nicht verändert wurde. Er fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,87 | 12 | 40,20 |
| Wasserstoff | 1,72 | 6 | 1,64 |
| Chlor | 58,39 | 6 | 58,16 |

Es war also Chlorophénise. Laurent scheint bei dieser Gelegenheit vergessen zu haben, dass es Isomerien gibt und dass eine gleiche Zusammensetzung nicht immer einen identischen Körper bezeichnet; diese neue Verbindung kann also vielleicht richtiger mit $C^6H^3 + 3Cl$, Hexatriylsuperchlorid, ausgedrückt werden, und scheint das Chlorür eines Radicals von einer einfacheren Zusammensetzung zu sein; mit einem Wort, nichts anderes spricht dafür, dass es Chlorophénise ist, als dass, wenn seine Atome mit der nöthigen Zahl multiplicirt werden, dieselben Zahlen entstehen, wie in dem

zuletzt genannten. Die Nomenclatur gründet sich auf die Unanwendbarkeit des Worts Benzin, an dessen Stelle er Phéne, von φαινω, ich leuchte, aus dem Grunde setzt, weil das Benzin seiner Meinung nach in den Gasen enthalten ist, die Gaslicht geben.

Wenn man nun, anstatt, wie Laurent, eigenthümliche Radicale von Kohlenstoff und Wasserstoff anzunehmen, wo Atome des letzteren gegen Chlor oder andere Salzbilder ausgetauscht werden, einen Augenblick in Erwägung zieht, dass die von Laurent untersuchten Säuren von der Art sein können, wie Benzoëschwefelsäure, Benzidschwefelsäure, u. d., wenn sie z. B. aus $C^6H^3Cl^3+C^6H^3O^3$ zusammengesetzt wären, worin das letzte Glied mit Wasser und Salzbasen sich verbinde, so dass z. B. die Formel des Kalisalzes $=(\dot{K}+C^6H^3O^3)+C^6H^3Cl^3$ wird, so enthält darin das Hexatriyl in beiden Gliedern Aequivalente von Sauerstoff und Chlor; dadurch fällt die ganze wunderliche Lehre von diesen chlorhaltigen Radicalen, und die Verbindungen gehen zu einer interessanten Klasse von Körpern über, für welche wir analoge Verbindungsarten haben.

*Acide chlorophénèsique* nennt Laurent die andere Säure, welche in Gestalt eines Oels zurückbleibt und das kohlensaure Natron nicht zu zersetzen vermag. Sie verbindet sich mit Ammoniak, hat aber so wenig Verwandtschaft dazu, dass es ganz davon wegdunstet. Mit Salpetersäure liefert sie dieselbe flüchtige Verbindung, wie die vorhergehende. Laurent gibt die Formel $C^{12}H^6Cl^4+\dot{H}$ $=C^6H^4Cl^2+C^6H^4O^2\dot{H}$, worin das Radical Hexatetryl genannt werden kann. Aber dafür enthielt sie 2 Procent Chlor zuviel und ein Procent Kohlenstoff zu wenig. Er schreibt dies einer Einmischung von Acide chlorophénisique zu und führt zur Stütze seiner Meinung an, dass die Acide chlorophénisique durch mehr Chlor in die letztere verwandelt werde, und dass saures Chlorophénisat von Ammoniak bei der trocknen Destillation Salmiak und die beiden nun erwähnten Säuren liefere, wobei der Wasserstoff des Ammoniaks das Chlor aufnehme und den Wasserstoff in der Chlorophénèssäure wieder herstelle, die dabei in Chlorophénissäure zurückgehe.

Bei Untersuchung der Producte von der Einwirkung der

Salpetersäure auf die sogenannte Acide phénisique fand Laurent, dass dabei concentrirte Salpetersäure mit grosser Heftigkeit zersetzt wird, und dass nach mehrmaliger Cohoation der Säure ein krystallinischer Körper zurückbleibt, von dem sich auch beim Erkalten der Säure noch etwas absetzt. Er wird mit Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Laurent nennt ihn Chlorophenyle. Er krystallisirt in unregelmäsigen Schuppen. Er ist geruchlos, im Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, leicht schmelzbar und in glänzenden, leichten Schuppen von gelber Farbe sublimirbar, welche letztere aber eine Folge von partieller Zersetzung ist. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 37,2 | 8 | 37,3 |
| Wasserstoff | 1,9 | 6 | 2,2 |
| Sauerstoff | 6,6 | 1 | 6,3 |
| Chlor | 34,3 | 4 | 54,2 |

Er scheint zu bestehen aus

1 At. eines organischen Oxyds $= 6C + 6H + O$

2 At. Kohlenchlorid $= 2C \qquad + 4Cl$

$= 8C + 6H + O + 4Cl$

Laurent gibt dafür die Formel $C^8H^2Cl^4 + \dot{H}$. Chemisch gebundenes Wasser darin ist nicht wahrscheinlich.

*Steinkohlengas.* Bekanntlich wird das aus Steinkohlen erhaltene Gas zur Erleuchtung der Strassen in vielen grossen Städten Europa's angewendet. Hierzu eignen sich nicht alle Steinkohlen gleich gut, manche geben mehr, andere weniger Gas. Im Allgemeinen geben sie, je reicher sie an Kohlenstoff sind, um so weniger Gas. Die sogenannte Cannel-coal gibt am meisten. Man rechnet überhaupt in England 1000 engl. Cubikfuss von 1 Centner Steinkohlen; aber diese Rechnung ist zu hoch angeschlagen, denn man bekommt selten mehr als 900 Cubikfuss oder 4½ Cubikfuss vom Pfunde, und oft nicht so viel. Das Gas besteht aus: ölbildendem Gas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum, Kohlenoxydgas, reinem Wasserstoffgas, einer Portion in diesem Gemenge verdunsteter, sehr flüchtiger Brandöle, die sich beim gewöhnlichen Druck nicht daraus condensiren und zur leuchtenden Kraft des Gases bedeutend beitragen; ferner kleinere Mengen

von Schwefelwasserstoff, Kohlensäuregas und Stickgas. Zu Anfang der Operation enthält das Gas das meiste ölbildende Gas und Brandöl, deren Menge dann beständig abnimmt, so dass zuletzt Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas vorherrschen. Henry fand, dass Gas, aus einer Gasfabrik in London, wo es aus Wigan-Cannel bereitet wird, eine Stunde nach Anfang der Operation zwischen 0,620 und 0,650 spec. Gewicht hatte, von Chlor zu 12 bis 13 Procent condensirt wurde *), indem sich ölbildendes Gas und Brandöl condensirten, und ein Gas von 0,527 bis 0,575 spec. Gewicht uncondensirt zurückblieb. Vor dem Zusatz von Chlor brauchte das Gasgemenge von 1,94 bis 2,17 seines Volumens Sauerstoffgas und erzeugte von 1,06 bis 1,28 Kohlensäuregas, aber nach der Einwirkung des Chlors wurden 1,50 bis 1,78 Sauerstoffgas verzehrt und 0,80 bis 0,92 Kohlensänregas gebildet. Als die Probe gemacht wurde, nachdem die Operation schon 5 Stunden lang gedauert hatte, war das spec. Gewicht des Gases 0,5; Chlor condensirte 7 Procent davon, zur vollständigen Verbrennnug brauchte es 1,66 seines Volumens Sauerstoffgas und gab 0,93 Kohlensäuregas. Die Probe, welche 10 Stnnden nach Anfang der Operation genommen wurde, hatte 0,345 spec. Gewicht, erlitt durch Chlor keine Volumverminderung, brauchte zur vollständigen Verbrennung 0,78 Sauerstoffgas und gab 0,30 Kohlensäuregas. Diese Probe brannte mit blauer, nicht leuchtender Flamme und enthielt ungefähr 0,60 ihres Volumens reines Wasserstoffgas; das Uebrige ist Kohlenoxydgas, Kohlenwasserstoffgas im Minimum und Stickgas. — Bei der Anwendung des Gases zum Brennen muss es zuvor vom Schwefelwasserstoff, kohlensauren Ammoniak und brenzlichen Oel oder Theer befreit werden und zu diesem Endzweck wird es durch lange Röhren in verschiedenen Reservoiren zur Absetzung dieser Stoffe geleitet und zuletzt, vermittelst einer eigenen Rühranstalt, mit Kalkmilch geschüttelt oder durch trocknes Kalkhydrat geleitet, welches mit Heu oder Moos geschichtet ist, um das Zusammenbacken des Kalkes und dadurch bewirktes Verstopfen zu verhindern.

*) Fyfe gibt an, dass er bei vorzüglich gutem Steinkohlengas mit Chlor eine Condensation von 17 Proc. gefunden habe.

## Producte von der trocknen Destillation des Ozokerits.

**Malaguti** hat die Producte von der Destillation der Bergtalgart, die man Ozokerit genannt hat, untersucht. Aus 100 Theilen Ozokerit erhielt er:

| | |
|---|---|
| Gase | 10,34 |
| Brandöle | 74,01 |
| Festes Fett | 12,55 |
| Kohle | 3,10 |

Zur Scheidung der Bestandtheile des Destillats behandelte **Malaguti** dasselbe mit viel Aether, der ein bräunliches, wachsartiges Fett ungelöst zurückliess. Nach dem Abdestilliren bis zur Hälfte setzte die Aetherlösung beim Erkalten noch mehr davon ab. Aus der rückständigen Lösung schied sich beim freiwilligen Verdunsten noch mehr ab, und am Ende blieb ein rothbraunes, klares, stinkendes Oel zurück, welches an der Luft allmälig seinen übelen Geruch verlor. Dieses Oel enthält so viel Paraffin aufgelöst, dass es davon zwischen + 8° und + 12° erstarrt. Man kann das Oel dann von Papier einsaugen lassen und das Paraffin darauf zurück behalten, und dieses durch Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren reinigen. Das Oel, welches mit Aether aus dem Papier ausgezogen werden kann, enthält 2 Arten von Brandöle, zerstörbare und indifferente, die durch Schütteln mit Schwefelsäure auf die Weise geschieden werden, dass die zerstörbaren von der Schwefelsäure aufgenommen werden und diese schwärzen, während die indifferenten farblos oben auf schwimmen. Aus diesen kann durch Abkühlung noch mehr Paraffin abgeschieden werden. Vor dieser Theilung ist das Oel im Durchsehen rothbraun und im reflectirten Licht grünlich, wovon auch der Ozokerit selbst einen geringen Schein zeigt.

Der wachsartige Stoff kann durch Auflösen in Aether und Absetzen daraus von dem damit vereinigten braunen Oel und vielleicht von Brandharz gereinigt werden, wodurch er farblos und leichter schmelzbar wird. Vor der Behandlung mit Aether schmilzt er zwischen + 75° und + 77° zu einem rothbraunen Liquidum, nachdem er aber völlig gereinigt und farblos geworden ist, schmilzt er zwischen + 56° und + 57° zu einem farblosen Liquidum, welches zu einer

alb durchscheinenden, im Bruch faserigen Masse erstarrt, die m Ansehen dem Wallrath gleicht. Sein spec. Gewicht ist 0,904 bei + 17°. Durch diese Verhältnisse unterscheidet er sich deutlich vom Paraffin, welches leichter schmelzbar und schwerer ist. Von kaltem Alkohol wird er schwierig, leichter von kochendem und wasserfreiem aufgelöst, aus welcher Lösung er beim Erkalten in Blättern krystallisirt, die nach dem Herausnehmen und Trocknen Silberglanz haben. Von Aether wird er in der Kälte wenig, in der Siedhitze aber etwas mehr aufgelöst und fällt daraus beim Erkalten in weissen Flocken nieder. Er kann bei + 300° destillirt werden, zersetzt sich dabei aber theilweise in dieselben Producte, wie der Ozokerit. Nach der Analyse besteht er aus: 86,0 Kohlenstoff und 14,0 Wasserstoff = $CH^2$. Da er also mit dem Ozokerit und dem Paraffin gleiche Zusammensetzung hat, so ist es klar, dass die übrigen Destillationsproducte ebenfalls polymerische Modificationen von $CH^2$ sein müssen.

## Producte von der trocknen Destillation des Alaunschiefers (Ampelit, Brongniart).

Bei der Destillation verschiedener Alaunschiefer hat man bemerkt, dass unter den Brandölen sich Paraffin und Kreosot befinden. Aber eine eigentlich durchgeführte Untersuchung darüber fehlt noch. Laurent hat über die Brandöle, welche bei dieser Gelegenheit erhalten werden, einige Versuche angestellt. Ihr Siedepunct variirt zwischen + 80° und + 300°. Durch fractionirte Destillation hat Laurent sie in Oele von ungleicher Flüchtigkeit getrennt, ohne jedoch eins von bestimmtem Siedepuncte zu erhalten. Das Oel, welches zwischen + 80° und + 85° destillirte und nach Reichenbach's Methode zuerst mit Schwefelsäure und darauf mit Kalihydrat behandelt worden war, besass einige Aehnlichkeit mit Petroleum, 0,714 spec. Gewicht, setzte bei — 20° nichts Festes ab, löste sich schwierig in Alkohol, aber leicht in Aether, wurde weder von Säuren, selbst nicht Salpetersäure, noch Kalihydrat, angegriffen und bestand aus $CH^2$. Was nachher bis zu + 125° kam, war ihm sehr ähnlich. Was bei + 169° destillirte, glich dem Eupion, so wie dieses nach Reichenbach's Methode aus Brandölen von

Holz bereitet wird, und bestand aus 86,6 Kohlenstoff und 14,5 Wasserstoff.

Wird das Oel, welches zwischen den Siedepuncten +120° und +125° erhalten wird, mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, so geht mit der Säure ein Oel über, welches leichter als Wasser ist und in der Retorte bleibt ein gelbliches Oel, welches schwerer als Wasser ist. Dieses letztere ist nicht untersucht worden. Das erstere kocht zwischen +120° und +121°, und ist nach der Behandlung mit Schwefelsäure und Kalihydrat farblos, wenig riechend, und von 0,753 spec. Gewicht. Es wird von Säuren nicht angegriffen, löst sich wenig in Alkohol, leicht in Aether. Es bestand aus 86,2 Kohlenstoff und 13,6 Wasserstoff, was mit keiner bestimmten Zusammensetzung vereinbar ist und zwischen $C^{20}H^{40}$ und $C^{20}H^{38}$ liegt. Es ist also wahrscheinlich noch ein Gemenge, ungeachtet seines fixen Siedepunctes. — Das ganze Gemenge aller Oele von ungleicher Flüchtigkeit zwischen +80° und +350° enthielt 86,5 Kohlenstoff und 13,5 Wasserstoff.

*Ampelinsäure*, (von Ampelit, Alaunschiefer), ist ein saurer Körper, welchen Laurent in geringer Menge erhielt, als er die Oele, welche überdestillirten, bis der Kochpunct auf +150° gestiegen war, zusammen mit concentrirter Salpetersäure destillirte, bis ein grosser Theil der Säure übergegangen war. Als darauf die in der Retorte zurückgebliebene saure Flüssigkeit ausgegossen und noch weiter verdunstet worden war, setzte sich die Ampelinsäure in weissen Flocken ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und dann sublimirt wurden. Sie ist farblos, geruchlos, schmilzt über +260°, sublimirt sich dem Anschein nach als ein Pulver, welches sich aber unter dem Mikroscop aus Nadeln bestehend zeigt, ist unlöslich in kaltem und wenig löslich in kochendem Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, röthet schwach das Lackmuspapier, wird von warmer concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Auf glühende Kohlen geworfen, wird zwar ein Theil davon sublimirt, ein anderer Theil aber zersetzt, wobei sie wie stickstoffhaltige Substanzen, die durch Behandlung mit Salpetersäure entstanden sind, riecht. Sie ist nicht analysirt worden. Mit den Alkalien bildet sie leichtlösliche Salze. Die

Säure

Säure fällt daraus durch stärkere Säuren nieder, auch wenn die Lösungen sehr verdünnt sind.

*Ampelin* nennt Laurent eine andere Substanz, die erhalten wird, wenn die zwischen + 200° und + 280° destillirenden Oele, nach dem Schütteln mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser, mit wenigem in Wasser aufgelöstem Kalihydrat behandelt werden, womit das Oel von Zeit zu Zeit 24 Stunden lang wohl umgeschüttelt wird. Das Oel scheidet sich an Volum vermindert obenauf ab. Aus der Kalilösung scheidet Schwefelsäure ein Oel ab, welches man von der Flüssigkeit vorsichtig abgiesst. Der grössere Theil dieses Oels ist in der 20fachen Gewichtsmenge Wassers auflöslich, mit Zurücklassung eines der unlöslichen Brandöle. Die Lösung in Wasser enthält das Ampelin, welches daraus durch Schwefelsäure, so wie auch durch mehrere andere Säuren und Salze ausgefällt werden kann, weil es in einem mit Säuren oder Salzen, selbst mit kohlensauren Alkalien, versetzten Wasser wenig oder nicht löslich ist. Dieses Oel, dessen Geschmack und Geruch nicht angegeben worden, ist gelblich, erstarrt nicht bei — 20° und löst sich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation wird es zersetzt, dabei liefert es ein farbloses Oel und lässt Kohle zurück. Salpetersäure zersetzt es mit Heftigkeit und man erhält Oxalsäure und eine zähe braune Substanz. Laurent gibt an, dass es Aehnlichkeit mit Kreosot habe. Wahrscheinlich ist es ein Gemenge von mehreren, mit Kali verbindbaren, elektronegativen Brandölen.

## Destillationsproducte von fetten Oelen.

Das Allgemeine über die Destillation der fetten Oele habe ich bereits Bd. VI. p. 481 angeführt. Es werden dabei Brandöle in grosser Menge erzeugt. Diese sind von einer flüchtigen Substanz begleitet, welche Nase und Augen im höchsten Grade reizt, gerade so wie der Aldehyd; aber der Geruch dieser Substanz ist von dem des Aldehyds gänzlich verschieden. Brandes hat sie zu isoliren gesucht und nennt sie *Acrolein*, von acris, scharf, und Oleum. Er hat mir eine Portion von diesem Acrolein mitgetheilt. Sein reizender Geruch liess mich sogleich an Aldehyd denken, weshalb

ich es mit kaustischem Ammoniak mischte und das Gemisch umschüttelte. Im Augenblick war der Geruch verschwunden, ein farbloses, durchaus nicht scharf riechendes Oel nebst einer geringen Menge einer festen weissen Substanz wurde abgeschieden und die reizende Substanz von dem Ammoniak aufgenommen, woraus sie mittelst einer Säure wieder abgeschieden werden konnte, indem das Liquidum, ohne dass daraus etwas ausgefällt wurde, den scharfen Geruch wieder annahm. Ich stellte die Ammoniaklösung über Schwefelsäure in eine Evaporationsglocke, worin sie zu einer syrupdicken Flüssigkeit eintrocknete, die aller Wahrscheinlichkeit nach ein höher oxydirtes Product war, und beim Vermischen mit freier Säure nur Spuren von dem stechenden Geruch gab. Aus diesen Reactionsproben scheint zu folgen, dass das Acrolein ein dem Aldehyd analoger Körper ist, der sich mit Ammoniak verbindet und in dieser Verbindung durch den Zutritt der Luft oxydirt und verändert wird. Man sieht leicht ein, dass eine genauere Untersuchung dieses Körpers, welcher sich vielleicht zu einer der bekannten Pflanzensäuren, z. B. Bernsteinsäure oder Ameisensäure, verhält, wie der Aldehyd zur Essigsäure, wichtige theoretische Resultate geben kann.

Hess hat gefunden, dass die Brandöle, welche bei der Destillation der fetten Oele erhalten werden, von zweierlei Art sind. Die eine Art davon lässt sich leicht zerstören durch oxydirende Körper, wie durch Luft, von der sie verharzt werden, durch Schwefelsäure, Salpetersäure, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w. Die andere Art verhält sich indifferent und wird von oxydirenden Reagentien wenig verändert. Man kann sie durch die Benennungen zerstörbare und indifferente Brandöle unterscheiden. Die letzteren werden besonders im Anfange, und die ersteren gegen das Ende der Destillation gebildet. Jede dieser Klassen wird von flüchtigen Oelen von verschiedenem Kochpunct und spec. Gewicht ausgemacht, die mit einander so vermischt sind, dass sie nicht vermöge ihrer ungleichen Flüchtigkeit sicher von einander zu scheiden sind. Beide Arten haben nach Hess einerlei Zusammensetzung und bestehen aus doppelt so vielen Atomen Wasserstoff als Kohlenstoff, d. h. sie haben dieselbe procentische Zusammensetzung, wie das ölbil-

dende Gas. Ihre verschiedenen Eigenschaften liegen also in ihrer verschiedenen Atom-Anordnung, wodurch gewisse derselben durch den Einfluss von Reagentien leicht zu anderen Verbindungen zerfallen, während andere dagegen diesen widerstehen. Ihre verschiedene Flüchtigkeit und ihr verschiedenes spec. Gewicht beruht wahrscheinlich auf ihrem höheren Atomgewicht, d. h. auf der grösseren Anzahl von Atomen von Kohlenstoff und Wasserstoff, die in jedes Atom eingehen.

Vor Hess hatte Faraday eine Gelegenheit, die flüchtigsten derjenigen Brandöle zu untersuchen, welche bei der trocknen Destillation der Oele gebildet werden, und er hat diese Untersuchung mit einer Vollständigkeit und Genauigkeit ausgeführt, die seine Arbeit zu einem Meisterstück machen. Man versuchte nemlich in England im Grossen die Gase, welche bei dieser Destillation gebildet werden, mit einem Druck von 30 Atmosphären zu comprimiren, um sie hierauf in kleinen tragbaren Gasbehältern zur Gaserleuchtung anzuwenden. Bei dieser Zusammenpressung condensirten sich die flüchtigsten Brandöle, welche in dem Gas abgedunstet waren und deren Tension durch den Druck aufgehoben wurde. Von 1000 englischen Cubikfuss Gas erhält man ungefähr 231 engl. Cubikzoll von dieser condensirten Flüssigkeit. Sie ist bisweilen farblos, bisweilen unklar, gelb oder braun beim Durchsehen, und grün im zurückfallenden Lichte; sie hat den Geruch des Gases, verflüchtigt sich schnell und geräth durch wenige Grade erhöhte Temperatur leicht ins Kochen. Beim Ausgiessen braust sie wie Champagner und gibt einen vorher condensirten, sehr flüchtigen Bestandtheil ab; sie kann aber in einer mit einem Korke verschlossenen Flasche, von selbst dünnem Glase, aufbewahrt werden, ohne Gefahr des Zersprengens der Flasche. Ihr spec. Gewicht ist 0,821. Bei — 18° wird sie noch nicht fest. Sie ist nicht in Wasser auflöslich, leicht auflöslich aber in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Sie reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verbindet sich nicht mit Alkalien, und wird nicht davon verändert, ebenso auch nicht von Salzsäure. Mit Salpetersäure gibt sie Blausäure und mit Schwefelsäure verbindet sie sich begierig, ohne alle Entwickelung von schwefliger Säure. Diese Flüssigkeit ist ein

Gemenge von mehreren flüchtigen Oelen, die sich in ihren äusseren Eigenschaften, in der Brennbarkeit und in der leuchtenden, russenden Flamme, womit sie verbrennen, einander ähnlich sind; sie können aber von einander getrennt werden, wiewohl nur unvollkommen, durch die ungleichen Temperaturen, wobei sie sich verflüchtigen. Wird die Flüssigkeit in dem Augenblicke, wo sie, bei einer Pression von 30 bis 20 Atmosphären im Reservoir, ausfliesst, in einem Destillationsapparat mit Vorlage aufgesammelt, bis zu — 18⁰ abgekühlt, und dann bei der Wärme der Hand destillirt, so geht ein Theil der aufgesammelten Flüssigkeit bei dieser Temperatur über und condensirt sich in der abgekühlten Vorlage. Hat man den Apparat durch eine Gasleitungsröhre mit der Quecksilberwanne in Verbindung gesetzt, so bekommt man eine sehr unbedeutende Portion davon in Gasform. Erwärmt man diese Flüssigkeit in einem Wasserbade, so fängt sie bei + 15⁰,5 an zu kochen, und während des Kochens steigt der Kochpunct beständig, so dass er, ehe noch $^1/_{10}$ von der Flüssigkeit überdestillirt ist, bis zu + 38° gestiegen ist. Er steigt dann noch höher und kommt bis zu + 120⁰, ehe noch alles überdestillirt ist. Bei diesen Versuchen blieb der Kochpunct am längsten zwischen + 80⁰ und 87⁰ unverändert, so dass dies einige Hoffnung gab, dass sich in den Destillationsproducten zwischen diesen Kochpuncten eine bestimmte Verbindung besonders erhalten liesse, und durch beharrliche Bemühungen gelang es Faraday, von den übrigen drei besondere Verbindungen abzuscheiden, nämlich:

1) *Triyl*, $C^2H^3$ (Faraday's Bicarburet of Hydrogen). Diese Substanz wurde erhalten, als das Destillationsproduct, bei ungefähr + 85⁰ Kochpunct, für sich aufgesammelt und bis zu — 18⁰ abgekühlt wurde; hierbei bildeten sich darin Krystalle (das Destillat bei + 80⁰ erstarrte zur Hälfte, das bei + 88⁰ wurde durchaus fest); mittelst einer abgekühlten, zugeschmolzenen Glasröhre wurde das Erstarrte zusammengedrückt und die Flüssigkeit abgegossen. Es wurde nun wieder geschmolzen, wieder abgekühlt, und nun zwischen erkältetem Löschpapier ausgepresst, zuerst in dem Glasgefässe, und dann in einer ebenfalls erkälteten Bramah'schen Presse, um auf dieselbe Art, wie man bei den

Oelen Stearin von Elain trennt, den erstarrten Theil von dem noch flüssigen zu trennen. Der auf diese Weise erhaltene Körper ist über 0° flüssig. Er riecht wie das Gas, woraus er condensirt wurde, aber zugleich etwas nach bittern Mandeln. Sein spec. Gewicht bei + 15° ist gegen 0,85. Bei 0° wird er fest, schmilzt aber nicht eher als bei + 5°,5. Im Gestehungs-Momente zieht er sich von 9 zu 8 Volum zusammen; sein spec. Gewicht in fester Form ist also 0,956. In fester Form ist er durchsichtig oder weiss, hart, ungefähr wie Zucker, spröde und pulverig. An der Luft verfliegt er ohne Rückstand. In Glas kocht er bei + 85°,5. Das spec. Gewicht seines Gases, auf + 15°,6 reducirt, ist 2,752. Er ist Nichtleiter der Elektricität. In Wasser ist er wenig auflöslich, leicht und in Menge aber in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Die Auflösung in Alkohol wird von Wasser gefällt. Er brennt mit einer klaren Flamme und vielem Rauch, und verdampft in Sauerstoffgas in hinlänglicher Menge, um es explodirend zu machen. Durch eine glühende Röhre geleitet, setzt er Kohle ab und verwandelt sich in Kohlenwasserstoffgas. Im Sonnenlichte absorbirt er Chlor, wobei sich salzsaures Gas und eine feste und eine flüssige Verbindung mit Chlor bildet, welche Faraday nicht untersucht hat. Jod löst sich darin in geringer Menge mit rother Farbe auf, ohne ihn aber zu verändern. Kalium wirkt nicht darauf bei + 85°,5; eben so wenig kaustische oder kohlensaure Alkalien. Salpetersäure greift denselben an und färbt sich roth. Der von der Flüssigkeit unaufgelöste Theil wird beim Erstarren schön roth, aber beim Schmelzen farblos, und verändert sich nicht beim Waschen. Die Einwirkung der Schwefelsäure darauf ist sehr merkwürdig. Die Säure verbindet sich damit, ohne sich zu zersetzen, es entsteht wenig Wärme, die Säure wird hellgelb, und die eigentliche Verbindung schwimmt klar und farblos oben auf. Sie wird nicht von Wasser oder neuen Portionen Schwefelsäure verändert; bei + 1° gesteht sie zu einer weissen, dendritisch krystallinischen Masse, wird von Alkohol aufgelöst, von Wasser daraus gefällt, und bei Zusatz von mehr Wasser wieder aufgelöst. Sie schwimmt auf Wasser.

Faraday analysirte diese Körper durch Verbrennung sowohl mit Kupferoxyd, als auch mit Sauerstoffgas. 1 Volum

davon nahm 7½ Volumen Sauerstoffgas auf und bildete 6 Volumen Kohlensäuregas, die 3 Volumen gasförmigen Kohlenstoff enthalten. 1½ Volumen Sauerstoffgas waren zur Bildung von Wasser verwandt worden, dessen Wasserstoffgehalt das doppelte Volum von dem des Sauerstoffgases beträgt, oder ebenfalls 3 Volumen. Es besteht also aus:

| | |
|---|---|
| 3 Volumen Kohlengas | 2,5284 |
| 3 Volumen Wasserstoffgas | 0,2064 |
| Verdichtet zu 1 Volum Triylgas | 2,7348. |

Die Flüssigkeit, welche bei Festwerdung der vorigen Verbindung durch Kälte erhalten wurde, konnte nicht in feste Gestalt gebracht werden. Ihr Kochpunct war constant bei $+85^{\circ},5$. Ihr spec. Gewicht bei $+15^{\circ},6$ ist 0,86. Das spec. Gewicht ihres Gases war 2,9756 bis 3,027 (nach Faraday das 43,25 bis 44fache des Wasserstoffs). Schwefelsäure greift dieselbe heftiger an, die Säure wird dunkel und dick, unter Wärme-Entwickelung, während sich eine gelbe, durchsichtige Flüssigkeit abscheidet. Bei der Analyse gab sie ein Gewichtstheil Wasserstoff, verbunden mit 8,764 Th. Kohlenstoff. Dies nährt sich $2C + 3H$. Aber es kann diese Zusammensetzung nicht haben, wenn man sein spec. Gew. in Betracht zieht. Bestände es aus 3 Volumen Kohlengas und 5 Volumen Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Volum, so hätte es 2,9724 spec. Gewicht, was nahe mit dem übereinstimmt, was Faraday durch Versuche fand. Aber nach der Analyse besteht es aus 89,75 Kohlenstoff und 10,25 Wasserstoff, während es nach der Formel $C^3H^5$ 88,0 Kohlenstoff und 12,0 Wasserstoff enthalten müsste. Aus seinem Verhalten zur Schwefelsäure ist es klar, dass es ein Gemenge von 2 gewesen ist, wovon das eine die Schwefelsäure schwärzt und das andere davon in chemischer Verbindung mit der Säure abgeschieden wird; durch Untersuchung dieser Verbindung wäre das Verhalten gewiss ausgemittelt gewesen.

2) *Ditetryl*, $C^2H^4$. Die bei der Wärme der Hand überdestillirte und bei $-18^{\circ}$ condensirte Flüssigkeit ist so flüchtig, dass sie unter dem Gefrierpunct kocht, und bei dieser, so wie bei allen Temperaturen darüber, ist sie gasförmig. Faraday fand sein spec. Gewicht = 1,926. Dadurch, dass ein bekanntes Gewicht davon in eine graduirte und herme-

tisch verschlossene Glasröhre gebracht, und dann in der Luft von 12° Temperatur gelassen und mit dem Raume verglichen wurde, den ein gleiches Gewicht Wassers einnahm, wurde ausgemittelt, dass bei dieser Temperatur ihr spec. Gewicht 0,627 sein musste, und dass sie also der leichteste aller bekannten, nicht gasförmigen Körper ist. Ihr Gas wird in geringer Menge von Wasser absorbirt. Alkohol saugt diesen Körper in grosser Menge auf, Wasser scheidet ihn daraus ab; da er aber sogleich in's Kochen geräth, so entweicht er mit Aufbrausen. Die Alkoholauflösung hat einen eigenen Geschmack und wirkt nicht auf das Lackmuspapier. Baumöl löst 6 mal sein Volum von diesem Gase auf. Alkali und Salzsäure haben keine Wirkung darauf. Schwefelsäure absorbirt 100 mal ihr Volum davon, erhitzt sich stark, wird dunkel, bildet aber keine schweflige Säure, trübt sich beim Verdünnen, gibt aber kein Gas. Es wird eine permanente Verbindung der Säure mit Kohlenstoff und Wasserstoff gebildet, welche mit Basen Verbindungen eingeht und besondere Salze bildet.

Ein Volum von diesem Gase erforderte 6 Volumen Sauerstoffgas, um vollständig zu verbrennen, und gab 4 Volumen Kohlensäuregas, wobei 2 Volumen Sauerstoffgas zur Bildung von Wasser verwendet wurden *). Es besteht in Gasform aus:

| | |
|---|---|
| 2 Volumen Kohlengas | 1,6856 |
| 4 Volumen Wasserstoffgas | 0,2752 |
| Verdichtet zu 1 Volum Ditetrylgas | 1,9608. |

Sein Atomgewicht ist = 177,835, aber sein Aequivalent oder doppeltes Atomgewicht ist = 355,67. Es ist also doppelt so schwer, als das Elayl; aber es verbindet sich gleich diesem mit Chlor, und wahrscheinlich auch mit Brom und Jod, zu einer eigenthümlichen Aetherart.

---

*) Das von Faraday angegebene Resultat ist:

| | |
|---|---|
| Gas | 1,1 |
| Sauerstoffgas | 6,3 |
| gaben: | |
| Kohlensäuregas | 4,3. |

Die Volumverminderung bei der Verbrennung durch den elektrischen Funken = 3 : 1.

*Ditetrylchlorür*, $C^2H^4 + Cl$, wird erhalten, wenn man Chlorgas mit dem Gas von Ditetryl vermischt. Die Vereinigung geschieht, unter Wärmeentwickelung, zu gleichen Volumen, und es bildet sich eine farblose, klare, ätherartige Flüssigkeit von süsslichem, hintennach bitter aromatischem, anhaltendem Geschmack. In Wasser sank sie unter. Sie konnte also nicht mit dem Elaylchlorür identisch sein, weil sie auf jedes Atom Chlor doppelt so viel Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, als jenes. In dem Sonnenlichte einer Atmosphäre von Chlorgas ausgesetzt, bildete sich langsam Salzsäuregas und eine zähe, dreifache Verbindung von Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff, aber kein Chlorkohlenstoff. Es besteht aus:

| | Atome. | Procent. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 4 | 38,299 |
| Wasserstoff | 8 | 6,253 |
| Chlor | 2 | 55,448 |

$= C^4H^8 + 2Cl$. Atomgewicht $= 798,322$. Wir haben nun eine Reihe von ätherartigen Chlorüren, nämlich:

Elaylchlorür $= C^2H^4\,Cl$
Methylchlorür $= C^2H^6\,Cl$
Ditetrylchlorür $= C^4H^8\,Cl$
Aethylchlorür $= C^4H^{10}Cl$,

und sicher wird diese Reihe mit der Zeit noch verlängert werden.

Durch einen sehr ingeniösen Versuch bestimmte er, dass von den Körpern, welche neben dem ölbildenden Gase bei der zerstörenden Destillation von fettem Oele erhalten werden, der flüchtigste bei $+ 15°,6$ keine grössere Tension als von 4 Atmosphären hat, und dass es zwischen diesem und dem ölbildenden Gase, welches sich nicht condensiren lässt, kein Zwischenglied gibt.

Um wenigstens vergleichungsweise eine Vorstellung von der Zusammensetzung der flüchtigen Oele zu bekommen, die bei der Destillation der condensirten Flüssigkeit in den Oelgas-Reservoiren, bei verschiedenen Temperaturen, überdestillirten, stellte Faraday Verbrennungs-Versuche auf die Weise an, dass er sie in Dampfgestalt über glühendes Kupferoxyd leitete, und die erhaltenen Quantitäten von Kohlensäuregas und Wasser verglich. Da diese Oele nicht als besondere

Verbindungen betrachtet werden konnten, sondern ein jedes ein Gemenge von wenigstens zwei, vielleicht noch mehreren sein musste, so können diese Resultate in keinem Verhältniss zu den bestimmten Proportionen stehen, aber sie zeigen wenigstens die Grenzen, zwischen welchen die Verbindungen standen. Folgende Aufstellung gibt das Verhältniss an:

| Kochpunkt. | Gewicht des Wasserstoffs. | Gewicht des Kohlenstoffs. |
|---|---|---|
| + 60° | 1 | 7,58 |
| 65,5 | 1 | 8,38 |
| 71,0 | 1 | 7,90 |
| 80,0 | 1 | 8,25 |
| 87,8 | 1 | 8,76 |
| 93,3 | 1 | 9,17 |
| 98,9 | 1 | 8,91 |
| 104,4 | 1 | 8,46 |

Nach diesen Zahlen hat man im Anfange nahe 3 Atome Kohlenstoff auf 4 Atome Wasserstoff, gegen das Ende nähert sich das Verhältniss gleichen Atomen von jedem, ohne dass es jedoch erreicht wird. Diese Umstände scheinen auszuweisen, dass sie Gemenge von verschiedenen flüchtigen Verbindungen der Formel $CH^2$ mit der Formel CH sind.

Die Anwendbarkeit dieser flüchtigen Oele kann von Bedeutung werden. Es ist klar, dass hauptsächlich sie zur leuchtenden Kraft des nicht comprimirten Gases beitragen, und dass ihre Absetzung aus dem comprimirten ein Verlust ist. Luft, worin man ein Licht bis zur Verzehrung des Sauerstoffs brennen liess, und in welcher man dann eine Portion des weniger flüchtigen Oeles verdampfen liess, brennt dann klar und leuchtend, wenn man sie aus einer weiten Oeffnung ausströmen lässt und da entzündet. Kohlenwasserstoffgas ($CH^4$), welches mit blauer, nicht leuchtender Flamme brennt, gibt sogleich eine leuchtende Flamme, wenn es mit diesem Oele in Berührung kommt. Es ist also bei der Untersuchung dieser Gase von Wichtigkeit, bestimmen zu können, wie viel condensirbares Gas sie enthalten. Dies geschieht am leichtesten mit Schwefelsäure. Sie absorrirt wohl auch ölbildendes Gas, von dem sie, nach Faraday, das 7fache Volum aufnehmen kann, aber dies geht langsam, und wenn das Gas mit anderen gemengt ist, so ist die Ab-

sorption von einigen Stunden unmerklich; aber in so viel Zeit nimmt die Säure das condensirbare Gas vollständig auf. Faraday wendete ungefähr 6 Procent vom Volum des Gases an concentrirter Schwefelsäure über Quecksilber an, und fand so in gewöhnlichem Oelgas gegen 22,5 Proc., in comprimirtem Gas, welches einen Theil seines Oels verloren hat, ungefähr 18 Procent, und in Steinkohlengas 3,25 Procent. Man kann auch Baumöl anwenden, das man zuvor mit ölbildendem Gas schüttelt, und dann in das Gasgemenge bringt. Es condensirt 6 mal sein Volum vom Gase der flüchtigsten Verbindung, und mehr von dem der anderen. — Diese flüchtigen Oele sind ausserdem ein vortreffliches Auflösungsmittel für Cautchouc und übertreffen darin alle anderen.

Verschiedene Brandöle dieser Art werden in der Pharmacie gebraucht, wie z. B. unter den folgenden das Ziegelsteinöl und Wachsöl.

Ziegelsteinöl (Oleum lateritium, Ol. philosophorum) wird ein brenzliches Oel genannt, welches aus Baumöl bereitet wird, dadurch, dass man glühende Ziegelsteinstücke in das Oel taucht und sich ihre Poren damit vollsaugen lässt, worauf man die Steinstücke in eine eiserne Retorte bringt und destillirt. Dieses Verfahren hat zum Endzweck, das Ueberkochen zu umgehen, welches fast unmöglich zu vermeiden ist, wenn man das Oel für sich bei raschem Feuer destillirt. Das erhaltene Oel ist dunkelbraun, etwas dickflüssig und von unangenehmem Geruch. Durch Destillation mit Wasser bekommt man es dünnflüssig und fast farblos. Das unrectificirte wird in der Thierheilkunde gebraucht. Das rectificirte soll, nach Buchner, giftig sein.

Wachsöl (Oleum cerae). Man erhält es, wenn gelbes, geschmolzenes Wachs mit einem gleichen Gewicht feingeriebenen, ungelöschten Kalkes vermischt, und diese Masse zu Kugeln geformt wird, die man aus einer eisernen Retorte destillirt. Bei dieser Destillation erhält man, neben einem säuerlichen Wasser, zuerst ein gelbes, dünnflüssiges Oel, und hierauf, an der Stelle des Brandharzes, ein butterähnliches Oel, die man für sich mehrere Male zusammen umdestillirt, bis sich das übergegangene Oel flüssig erhält. Es gehört zu den am wenigsten veränderlichen, ist in Weingeist sehr schwerlöslich, etwas leichter löslich in wasser-

freiem Alkohol, welcher daraus Margarinsäure und Paraffin in weissen, nachher krystallinisch werdenden Flocken abscheidet. Wird das Brandöl in warmem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst und dieser langsam erkalten gelassen, so schiesst daraus Margarinsäure in weissen, blättrigen, glänzenden Schuppen an, die sich, wie Wallrath, fett anfühlen und ganz geruchlos sind, wenn sie gehörig ausgewaschen wurden. Sie schmilzt bei + 58°.

Fettsäure, Acidum sebacicum, ist ein Name, der mehreren bei der Destillation von Oelen und Fett erhaltenen Körpern gegeben worden ist, von denen man jedoch bald zeigte, dass sie unreine Essigsäure waren. L. v. Crell hat zuerst einer Fettsäure Erwähnung gethan. Thénard zeigte, dass bei dieser Gelegenheit eine eigenthümliche Säure gebildet werde, die man vorher unter dem Namen Fettsäure nicht verstanden habe, welcher er aber diesen Namen gab. Er erhielt diese Säure, als er die bei der Destillation von Talg erhaltenen Fettsäuren mit Wasser auskochte, worin sich die Fettsäure auflöste.

Nach meinen Versuchen wird diese Säure am besten auf die Weise erhalten, dass man das Destillat von einem fetten Oel, nach der Behandlung mit Wasser zur Abscheidung von Essigsäure, mit Wasser und grobem Pulver von kohlensaurer Kalkerde kocht. Ist das Pulver fein, so wird es von den übergegangenen Fettsäuren zersetzt, und das ganze Gemenge verwandelt zu einer einzigen schleimigen Masse von zweifach margarinsaurer und zweifach ölsaurer Kalkerde, die die ganze Flüssigkeit einsaugen. Die Fettsäure, welche eine stärkere Säure ist, treibt die Kohlensäure allmälig aus dem gröberen Kalkpulver aus und die fettsaure Kalkerde löst sich in der Flüssigkeit auf. Inzwischen ist zur Verbindung der Säure mit der Kalkerde ein länger fortgesetztes Kochen nöthig. Die Lösung wird filtrirt, darauf mit Birkenkohle, die in offenem Feuer gut durchgeglüht worden ist, behandelt, um allen brenzlichen Geruch wegzunehmen, und nun die Säure daraus durch Salpetersäure gefällt. Die gefällte Säure nimmt man auf ein Filter, wäscht sie mit ein wenig kaltem Wasser und löst sie in kochendem Wasser, worin sie in allen Verhältnissen auflöslich ist, auf. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit dadurch, dass sie sich mit

Krystallen der Säure anfüllt, von denen die Mutterlauge, welche sehr wenig Säure aufgelöst zurückhält, abgepresst wird. Die Säure ist noch etwas gefärbt und muss daher sublimirt werden, was ungefähr mit derselben Vorsicht geschehen muss, wie bei der Benzoësäure angegeben worden ist. Das Sublimat ist theils pulverförmig, theils kleinblättrig. Ein wenig von der Säure wird dabei leicht zersetzt unter Zurücklassung eines geringen kohligen Rückstandes. Richtig gereinigt ist die Säure farblos, schwach brenzlich riechend, voluminös und federleicht; sie schmeckt stechend, aber nicht besonders sauer, röthet Lackmuspapier, schmilzt zu einem farblosen Liquidum und erstarrt krystallinisch, sublimirt sich leicht, ist sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber in kochendem Wasser nach allen Verhältnissen und krystallisirt daraus in Nadeln. Sie ist leichtlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, und wird durch Salpetersäure beim Kochen nicht zersetzt. In ihrem Verhalten gleicht sie sowohl im freien wie gebundenen Zustande der Benzoësäure, so dass ich bei der vor 32 Jahren damit angestellten Untersuchung Grund zu haben glaubte, sie für eine, durch Einmischung eines Products der trocknen Destillation, maskirte Benzoësäure zu halten. Die wesentlichen Unterschiede von der Benzoësäure sind, dass ihre Auflösung in warmem Wasser die Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd fällt, was mit der Benzoësäure nicht der Fall ist, so wie auch, dass sie bei der Sublimation sehr schwer krystallisirt und dann nur in feinen Schuppen, während dagegen die Benzoësäure sehr leicht anschiesst. Die erstere von diesen Verschiedenheiten beruht offenbar auf einer fremden Einmischung, weil, wenn die Fettsäure mit kohlensaurem Kali gesättigt und das wasserfreie Salz mit wasserfreiem Alkohol behandelt wird, es sich theilt in eins, welches aufgelöst wird und den grössten Theil ausmacht, und in eins, das nicht aufgelöst wird. Die Säure des ersteren Salzes besitzt nicht das Vermögen, in Wasser aufgelöst die Lösungen von Silber und Quecksilber zu fällen, wohl aber die Säure, welche aus dem letzteren abgeschieden wird. Hieraus scheint hervorzugehen; als wäre die Fettsäure ein Gemisch von zwei Säuren, aber ohne wiederholte Untersuchung kann hierüber nichts mit Gewissheit gesagt werden.

**Dumas** hat, ohne auf diese mögliche Theilung der Fettsäure durch Behandlung ihres Kalisalzes mit wasserfreiem Alkohol Rücksicht zu nehmen, die krystallisirte Fettsäure analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,28 | 10 | 59,8 |
| Wasserstoff | 9,21 | 18 | 8,8 |
| Sauerstoff | 30,51 | 4 | 31,4. |

Aber durch die Analyse des Silbersalzes fand er, dass die krystallisirte Säure 1 Atom Wasser enthält, was durch das Silberoxyd ausgetrieben wird. Die Zusammensetzung der wasserfreien Säure wird dann durch $C^{10}H^{16} + 3O$ ausgedrückt. In 100 Theilen besteht sie aus:

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 10 | 65,656 |
| Wasserstoff | 16 | 8,575 |
| Sauerstoff | 3 | 25,769. |

Ihr Atomgewicht ist = 1164,217 und ihre Sättigungscapacität = 8,59 oder $^1/_3$ ihres Sauerstoffgehalts.

Die Fettsäure bildet mit den Basen eigenthümliche Salze. Bei der von mir gemachten Untersuchung der Fettsäure verglich ich die Salze, welche von der durch Auflösung des Kalisalzes in wasserfreiem Alkohol gereinigten Säure gebildet werden, mit benzoësauren Salzen, und fand die mit Kali, Ammoniak, Kalkerde, Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Ceroxydul, Bleioxyd und Silberoxyd den entsprechenden benzoësauren Salzen ganz ähnlich.

## Destillationsproducte der Hydroeleaïnsäure.
(Vergl. Bd. VI. p. 568.)

Bei der bei gelinder Hitze vorgenommenen Destillation dieser Säure zerfällt sie, nach **Fremy**, in Kohlensäure, Wasser und einen ölartigen Kohlenwasserstoff. Dieser ist ein Gemenge von zweien, die gleich procentisch zusammengesetzt, aber ungleich flüchtig sind. Der eine, von **Fremy** *Oleën* genannt, siedet bei + 55°, der andere, das *Elaën*, bei + 110°. Zur Reinigung wird das Gemenge beider noch einmal destillirt, wobei ein brenzliches Oel zurückbleibt.

Durch Schütteln mit verdünntem Kali werden etwa beigemischte fette Säuren daraus entfernt, und durch wiederholte fractionirte Destillationen werden beide von einander geschieden.

*Das Oleën* ist farblos, dünnflüssig, von durchdringendem, arsenikartigem, ekelhaftem Geruch, schwimmt auf Wasser, ist entzündbar und verbrennt mit klarer, grün gesäumter Flamme. Siedepunct = 55°. Spec. Gewicht seines Gases 2,875 bis 3,02. In Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwefelsäure wirkt nicht darauf. Chlor verbindet sich damit zu einem liquiden Körper von ätherartigem Geruch. Es besteht aus C+2H, aber sein Gas enthält:

| | | |
|---|---|---|
| 3 Vol. Kohlengas | = | 2,5284 |
| 6 Vol. Wasserstoffgas | = | 0,4128 |
| Condens. zu 1 Vol. | = | 2,9412 |

*Das Elaën* unterscheidet sich vom Oleën durch seinen höheren Siedepunct = 110°, und durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol. Geruch und Ansehen sind aber dieselben. Es enthält doppelt so viel Wasserstoff- als Kohlenstoffatome. Das spec. Gewicht seines Gases hat Fremy in zwei verschiedenen Versuchen bestimmt. Bei dem einen bekam er 4,488, und bei dem andern, mit einem sorgfältiger gereinigten Elaën, 4,071. Beide sind mit der Zusammensetzung vereinbar, aber nur das eine kann das richtige sein. Die Annahme

| | | |
|---|---|---|
| 4 Vol. Kohlengas | = | 3,3712 |
| 8 Vol. Wasserstoffgas | = | 0,5504 |
| Condens. zu 1 Vol. Elaëngas | = | 3,9216 |

kommt dem leichteren sehr nahe. Dem schwereren aber nähert sich noch mehr die folgende:

| | | |
|---|---|---|
| 9 Vol. Kohlengas | = | 7,5852 |
| 18 Vol. Wasserstoffgas | = | 1,2384 |
| Condens. zu 2 Vol. Elaëngas | = | 8,8236 |

woraus folgt, dass das spec. Gewicht $\frac{8,8236}{2} = 4,4148$ ist.

Das Elaén verbindet sich mit Chlor zu einem liquiden, ätherartig riechenden Körper, der schwerer als Wasser ist. Er besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 55,64 | 9 | 55,1 |
| Wasserstoff | 9,04 | 18 | 9,0 |
| Chlor | 35,32 | 2 | 35,6. |

Dies stimmt ganz mit der vorigen Ansicht von der Zusammensetzungsweise des Elaengases und mit der Annahme überein, dass sich dasselbe mit einem gleichen Volumen Chlorgas zu diesem Chlorür verbindet. Indessen soll sich, nach Fremy's Angabe, bei seiner Bereitung eine bedeutende Menge Salzsäure bilden, ohne dass er jedoch im Mindesten erklärt, wohin der entsprechende Kohlenstoff gekommen ist, — ein Umstand, der die Genauigkeit der obigen Analyse sehr zweifelhaft macht.

## Gas von fetten Oelen.

Man wendet bekanntlich die wohlfeilen und schlechteren fetten Oele zur Gasbereitung an. Dies geschieht durch eine Art von zerstörender Destillation, wodurch das Oel fast augenblicklich in Gas und zurückbleibende Kohle verwandelt wird. Der Apparat hierzu besteht aus einem eisernen Cylinder, in welchen man das Oel, nachdem er bis zu ⅓ mit zerschlagenen Ziegelsteinen gefüllt und bis zum Glühen erhitzt worden ist, in sehr feinem Strahl einfliessen lässt, wo es sich dann in Berührung mit den glühenden Steinen zersetzt; das entwickelte Gas wird durch Gefässe, worin sich Wasser und brenzliches Oel condensiren, zu dem Gasreservoir geleitet. Der eiserne Cylinder erfüllt sich bald mit aus dem Oele abgesetzter Kohle, die mit den Steinen herausgenommen werden muss; es werden andere für eine erneuerte Operation eingebracht, zu welcher das condensirte brenzliche Oel mit dem neuen fetten Oel vortheilhaft verbraucht werden kann. Statt des fetten Oels wendet man in Schweden ohne Ausnahme Pechöl und dünnen Theer an.

Bei dieser Art von Gasbereitung ist die Temperatur

von besonders wichtigem Einfluss. Glüht der Eisencylinder, in welchen das Oel fällt, nur rothbraun, so erhält man weniger Gas und sehr viel brenzliches Oel, ist er dagegen weissglühend, so erhält man zwar sehr viel Gas, welches aber mit blauer, nicht leuchtender Flamme brennt. Es ist daher nothwendig, den Cylinder gerade rothglühend zu halten, wobei die Zersetzung am besten von statten geht und man die grösste Ausbeute erhält. Nach den in England gemachten Erfahrungen erhält man von einer englischen Gallone fetten Oels zwischen 97 und 100 engl. Cubikfuss Gas, oder nach einer runden Zahl, von 1 Gallone 100 Cubikfuss, welches das 750fache Volum vom angewandten Oel ist.

Nach den über die Zusammensetzung dieses Gasgemenges angestellten Versuchen, enthält es ungefähr 30, selten 40 Procent seines Volums ölbildendes Gas, und zuweilen nicht mehr als 18 bis 25 Procent. Gas von Theer und Pechöl enthält 25 Procent. Allein ausserdem enthält das Oelgas, wie wir oben sahen, noch eine bedeutendere Menge von einem flüchtigeren Brandöl, als das Kohlengas, welches Oel mit dem ölbildenden Gas von* Chlor condensirt wird, und welches zum Leuchtungsvermögen des Gsses beim Verbrennen beiträgt. Henry fand, dass ein recht gutes, in London aus Oel bereitetes Gas 0,906 spec. Gewicht hatte, durch Condensirung mit Chlor 0,38 verlor, 2,60 Sauerstoffgas zum vollständigen Verbrennen brauchte und 1,58 Kohlensäuregas gab. Das nach der Condensirung mit Chlor übrig bleibende Gas hatte 0,606 spec. Gewicht, brauchte 1,52 Sauerstoffgas, und gab 0,91 Kohlensäuregas. Ein in Manchester bereitetes, schlechteres Gas hatte 0,758 spec. Gewicht, wurde von Chlor um 0,225 vermindert, brauchte 2,20 Sauerstoffgas, und gab 1,3 Kohlensäure. Das nach der Condensation mit Chlor übrig bleibende Gas hatte 0,616 spec. Gewicht, brauchte 1,45 Sauerstoffgas, und gab 0,85 Kohlensäuregas. Man hat viele Versuche gemacht, den Werth des Oelgases als Erleuchtungsmittels mit

dem des Steinkohlengases zu vergleichen, und die Angaben hierüber sind erstaunlich ungleich; die Ursache davon liegt indessen zum Theil in der Verschiedenheit der Gasproben, und theils in der Ungleichheit der Verbrennungsweise. Das rechte Maas ist die Condensation, welche Chlorgas damit in einem vor dem Zutritt des Lichts geschützten Gefässe bewirkt, wo sich immer der relative Werth des Gases, als Erleuchtungsmittels, wie die Grösse dieser Condensation verhält. Im Allgemeinen gibt Oelgas 2 bis 2½ mal mehr Licht, als ein gleiches Volum Steinkohlengas.

Durch eine sehr gute Untersuchung von Christison und Turner ist ausgemittelt worden, dass die Form und Area der Flamme einen so wesentlichen Einfluss auf ihr Leuchtvermögen hat, dass, bei gleichem Verbrauch von Gas, die Quantität des Lichts zwischen 1 und 6 variiren kann. Dies lässt sich durch einen einfachen Versuch erweisen. An einer Argand'schen Lampe stellt man das Glas so, dass die Flamme die grösstmögliche Intensität bekommt. Sie nimmt hierbei an Grösse ab und gewinnt an Glanz. Vermindert man nun mit dem Finger unter der Central-Oeffnung den Luftzug, so erhöht sich die Flamme und brennt weniger lebhaft. Stellt man sich zugleich mit dem Rücken nach der Lampe gekehrt, so sieht man das Zimmer stärker erleuchtet. Die Erleuchtung wird, nach ihren Versuchen, am stärksten, wenn zu dem Gas gerade so viel Luft kommt, als zu seiner Verbrennung erforderlich ist, und daher nimmt die Flamme, wenn Gas in einer Argand'schen Vorrichtung verbrennt, an Länge und Leuchtvermögen in dem Grade zu, als der Luftzug vermindert wird, bis endlich der oberste Theil der Flamme braun zu brennen und zusammenzugehen anfängt, wo dann die Lichtmenge abnimmt. Es wird nichts an Licht gewonnen, sondern im Gegentheil viel verlorn, wenn der Luftzutritt über diese Grenze hinaus vermehrt wird, ungeachtet das Verbrennen dann mit grösserer Lebhaftigkeit vor sich geht. Die grösste Leuchtkraft trifft ein, wenn der Luftzutritt gerade so beschaffen ist, dass er die Flamme in der Spitze öffnet. Ihre Versuche zeigten überdies, dass wenn, bei gleichem Luftzutritt die Höhe der Flamme durch einen grossen Zufluss von Gas vermehrt wird, das Leuchtvermögen in einem weit grössern Verhältniss als der Verbrauch von Gas zunimmt.

## Producte von der Destillation des Caoutchoucs.

In England bereitet man durch trockne Destillation des Caoutchoucs im Grossen ein Brandöl, welches zum Auflösen des Caoutchoucs ange wandtwerden soll. Es kommt im Handel unter dem Namen Caoutchoucin vor. Es hat zu mehreren Versuchen Anlass gegeben, sowohl in Betreff seiner Darstellung, als auch seiner Eigenschaften. Diese Versuche sind von Himly, Trommsdorff, Gregory und von Bouchardat.

Himly, dessen Versuche die ausführlichsten sind, fand, dass das weisse trübe Caoutchouc, welches im Handel vorkommt, nichts anderes ist, als ein Caoutchouc, welches 13,7 Procent Wasser mechanisch einschliesst, die es über Schwefelsäure verliert; dabei wird es dem gewöhnlichen gleich, aber in der Luft nimmt es wieder Wasser auf. Soll es zur Destillation angewendet werden, so muss man zuvor das Wasser austreiben. Die Destillation geschieht aus einer Retorte von Glas in einem Sandbade, mit tubulirter Vorlage und mit 2 oder 3 Woulfischen Flaschen. Von diesen werden die gasförmigen Producte zuerst durch Schwefelsäure, am besten in dem von Liebig beschriebenen Kugelapparate zur organischen Analyse, und dann in einen Gasbehälter geleitet. Man leitet die Destillationsproducte, ehe sie in die Vorlage kommen, durch ein abgekühltes Rohr. Die gasförmigen Producte besitzen einen so äusserst unangenehmen Geruch, dass er nicht zu ertragen ist, wenn man sie nicht durch Schwefelsäure leitet, welche das Riechende absorbirt und zerstört. Anfänglich kommt ein Gemenge von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas; wenn aber die Destillation in vollem Gange ist, kommt nur ölbildendes Gas, welches, wie Himly glaubt, auf diese Weise mit Vortheil bereitet werden könnte.

Im Anfange der Destillation werden nur das Eiweiss und solche fremde Substanzen zersetzt, die in dem eingetrockneten Milchsafte neben dem Caoutchouc enthalten sind. Die Temperatur, bei welcher diese zerstört werden, verträgt das Caoutchouc, und es schmilzt nur; nachdem diese zerstört sind, kann die Temperatur bedeutend erhöht werden, ohne dass sich etwas verflüchtigt.

Diese

Die Destillationsproducte dieser ersten Einwirkung sind daher ihrer Quantität nach unbedeutend. Sie bestehen aus einem ammoniakalischen Wasser und aus Krystallen, die sich in der abgekühlten Röhre absetzen. Mit Aether behandelt, tritt die Flüssigkeit an diesen ein Oel von höchst widrigem Geruch ab. Dieses Oel scheint eine Salzbasis zu sein, die durch trockne Destillation hervorgebracht wird. Es verbindet sich mit Säuren und die Verbindungen haben den Geruch des Oels grösstentheils verloren, der aber durch stärkere Basen wieder hervorgerufen wird. Es ist auch in Salzform durch den Einfluss der Luft sehr veränderlich; es färbt sich und setzt braune Flocken ab. Das Oel ist leichter als Wasser, wird an der Luft roth und braun getrübt. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. Die von diesem Oel befreite Flüssigkeit enthält kohlensaures Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat, die beim Verdunsten fortgehen, während ein Ammoniaksalz zurückkleibt, dessen Säure, bei der Abscheidung des Ammoniaks mittelst kohlensaurer Baryterde, mit dieser Basis ein krystallisirendes Salz gibt. Mit Alkalien, Bleioxyd, Zinkoxyd und Kupferoxyd gibt sie leichtlösliche Salze; gefällt wird sie aber von Bleiessig und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Jene Krystalle scheinen nichts anderes zu sein, als das Ammoniaksalz dieser Säure. Sie bilden sechsseitige Prismen, welche sich schon bei + 95° verflüchtigen. In Wasser sind sie leichtlöslich, aber schwerlöslich in Alkohol. Ihre Lösung fällt Baryterde- und Silberoxyd-Salze und den Bleizucker nicht, wohl aber den Bleiessig und das salpetersaure Quecksilberoxydul. Mit Chlorcalcium geben sie einen Niederschlag, der sich jedoch in mehr zugesetztem Wasser wieder auflöst. Himly hält diese Säure für wenig verschieden von der Brenzschleimsäure.

Sobald die Bildung dieser Producte aufgehört hat, werden sie aus der Vorlage genommen, und die Hitze gesteigert, so dass das Caoutchouc aufs Neue ins Kochen kommt; dann muss das Feuer schnell weggenommen werden, weil sich die Dämpfe mit grosser Schnelligkeit entwickeln und die Fortsetzung der Destillation nur einer sehr mäsigen Hitze bedarf. Jetzt geht ein Oel über, welches anfänglich farblos ist, dann aber gelb, braun und am Ende schwarz und dick wird, wo dann die Hitze wieder verstärkt werden muss.

Zuletzt bleibt bei völligem Glühen nur Kohle in der Retorte zurück.

Das erhaltene Oel beträgt ungefähr $^{9}/_{12}$ von dem angewandten Caoutchouc. Es ist ein Gemisch von mehreren Oelen von verschiedener Flüchtigkeit. Himly versuchte ihre Trennung durch eine fractionirte Rectification, die er nach dem ungleichen Siedepuncte des Rückstandes regulirte. Er kochte bei + 56° und das Destillat wurde aufgefangen, bis der Siedepunct auf + 96° gestiegen war. Dann wechselte er die Vorlage, was nachher wiederholt wurde, als der Siedepunct auf + 200°, 250°, 280°, 335°, 360° und darüber sich erhöht hatte.

Die erste Fraction machte den geringsten Theil des Destillats aus, und konnte durch fractionirte Umdestillirung im Wasserbade in Oele von verschiedener Flüchtigkeit zerlegt werden. Das flüchtigste hatte seinen Kochpunct bei + 33° und ein spec. Gewicht von 0,654. Es ist ätherartig, schwellt Caoutchouc und löst es auf, so wie es auch Schwefel, Phosphor, Indigharz und mehrere andere Körper auflöst. Durch Kälte kann es nicht verdichtet werden und gibt mit Chlor und Brom Verbindungen von ölartiger Consistenz und verschiedenem Siedepunct. Werden sie als Dampf über erhitzte Kalkerde geleitet, so erhält man das Oel mit gleichem veränderlichem Kochpuncte wieder. Dieses kann jedoch nicht dasselbe Oel sein, da die Salzbilder eine Portion Wasserstoff als Wasserstoffsäuren abgeschieden haben. Diese flüchtigeren Oele werden von concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und ohne Entwickelung von schwefliger Säure aufgelöst. Liebig fand, dass das von Gregory destillirte flüchtige Oel, welches bei + 36° kochte, beim Vermischen mit concentrirter rauchender Schwefelsäure diese schwärzte und den Geruch nach schwefliger Säure entwickelte; als aber Wasser zugefügt wurde, schied sich ein farbloses Oel ab, welches dem aufgelösten ähnlich war, dessen Siedepunct nun aber höher als + 220° und das also ein verändertes Oel war. Gregory fand, dass sowohl dieses, wie auch das flüchtigere Oel, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, nahe in den Verhältnissen, wie im ölbildenden Gas. Diese flüchtigeren Oele sind, neben einer grösseren Portion der weniger

flüchtigen, in dem Oele enthalten, welches in England bereitet und dort Caoutchoucin genannt wird.

Die Oele, welche bei höherer Temperatur, als + 96°, übergehen, sind ebenfalls Gemenge. Kali damit geschüttelt zieht ein wenig Kreosot aus. Schüttelt man sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich ein braunes Harz ab, und sie verlieren ihren übelen Geruch. Sättigt man die Säure mit Alkali, so gibt sie einen weissen Niederschlag, und es entsteht ein Geruch nach Opium.

Diese Oele, die alle fast dieselbe Zusammensetzung, wie das Terpenthinöl haben, vereinigen sich mit Salzsäuregas. Die Verbindung ist flüssig. Von Schwefelsäure werden sie aufgelöst und in der Wärme ein Oel daraus abgeschieden, welches unverändert umdestillirt werden kann und viel Eupion zu enthalten scheint. Aus der Schwefelsäure kann hierauf durch Wasser ein Oel abgeschieden werden, welches grünlich gefärbt ist. Lässt man die Säure, welche durch Vermischung mit Wasser sich erhitzt hat, lange in dieser Temperatur, so scheiden sich daraus 2 Oele ab, ein leichteres und ein schwereres. Das letztere enthält Schwefelsäure; aber diese beiden Oele gleichen dem in der Säure aufgelösten Oele nicht. Himly fand durch die Analyse, dass die Oele, welche sich bei verschiedenen Temperaturen verflüchtigen, alle aus Kohlenstoff und Wasserstoff ohne Sauerstoff bestehen, und dass sie um so mehr Kohlenstoff enthalten, je höher ihr Kochpunct ist.

Es gelang ihm, von diesen Oelen eins rein abzuscheiden und zu studiren, er nennt es *Cautschin*. Es wird auf folgende Weise erhalten: Bei dem Umdestilliren der Oele sammelt man das besonders, welches zwischen den Kochpuncten + 140° und + 280° überdestillirt. Dieses Product wird mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 8 Th. Wasser geschüttelt, und dies mit neuer Säure so oft wiederholt, als sie sich noch damit färbt. Das abgeschiedene Oel wird dann zuerst mit Wasser und hierauf mit Kalihydrat ein Paar Mal abwechselnd geschüttelt. Hierbei verliert das Oel seinen widrigen Geruch und nimmt einen anderen angenehmen, ätherartigen Geruch an. Es wird nun mit Wasser destillirt. Wenn die Wasserdämpfe nur noch Spuren von Oel absetzen, unterbricht man die Destillation; man nimmt das in der Vor-

lage gesammelte Oel ab und rectificirt es noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise. Darauf befreit man es durch Chlorcalcium von Wasser und rectificirt es für sich; fängt das Uebergehende aber in Fractionen auf, indem das Cautschin in dem enthalten ist, was zwischen + 160° und + 170° übergeht. Dieses Oel wird wieder umdestillirt, aber ohne es kochen zu lassen; Alles, was übergeht, bevor die Temperatur + 166° erreicht hat, ist ein flüchtigeres Oel, was abgeschieden wird. Der Rückstand wird hierauf überdestillirt. Das, was nun überdestillirt ist, wird aufs Neue rectificirt, indem man abscheidet, was unter + 166° verdunstet, und unterbricht die Rectification, wenn die Temperatur auf + 171° gestiegen ist, wodurch man ein Oel erhält, dessen Siedepunct nicht niedriger als + 168° ist, und der bei der Destillation nicht höher als + 171° steigt. Dieses sättigt man mit trocknem Salzsäuregas in einem mit Eis umgebenen Gefäss, und leitet das Gas so lange hinein, bis die Farbe des Oels schwarzgrün geworden ist, und es an der Luft einen Rauch ausstösst. Die Verbindung verwahrt man in einem bedeckten Gefäss an einem kalten Orte einige Tage hindurch auf, um eine geringe Portion einer bräunlichen, harzähnlichen Substanz absetzen zu lassen, von welcher das Oel dann mit Vorsicht abgenommen wird. Die braune Flüssigkeit löst man in wasserfreiem Alkohol, fällt sie daraus durch Wasser und schüttelt sie mehrere Male mit lauwarmem Wasser; hierauf befreit man die Verbindung mit Chlorcalcium von Wasser, destillirt sie ein Paar Mal über kaustische Baryterde, und dann mehrere Male über Kalium, bis sich dieses nicht mehr braun färbt und das Uebergehende eine wasserklare Flüssigkeit ist, die ihren Siedepunct unveränderlich bei + 171° hat.

Das Cautschin hat folgende Eigenschaften: Es ist ein wasserklares Liquidum, ungefähr von der Flüssigkeit, wie Wasser; es riecht dem Citronenöl nicht unähnlich, der Geruch aber haftet lange an den Fingern. Es schmeckt eigenthümlich, aromatisch, brennend, hat bei + 16° und $0^{m},748$ Druck ein spec. Gewicht = 0,8423. Das spec. Gewicht seines Gases ist 4,461. Sein Siedepunct ist + 171°,5 bei $0^{m},75$ Druck. Es erstarrt nicht bei — 39°, macht auf Papier einen Fettfleck, welcher bald abdunstet, es hinterlässt

dabei aber einen Fleck, der von dem Einfluss der Luft auf die Zusammensetzung des Oels herrührt. Es bewirkt keine Reaction auf Pflanzenfarben; Wasser nimmt davon 1/20000 seines Gewichts auf und bekommt dadurch seinen Geruch. Es selbst löst aber Wasser in grösserem Verhältnisse auf, so dass es, wenn es damit gesättigt ist, bei + 80° trübe wird, unter Abdunstung und Absetzung des Wassers. Wasserfreier Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, flüchtige und fette Oele mischen sich damit in allen Verhältnissen. Durch längeren Einfluss der Luft wird es gelblich und bekommt einen bitteren Geschmack, was von einer geringen Menge einer gelblichen, bitteren Substanz herrührt, die Kalihydrat daraus auszieht. Mehrere Jahre der Luft ausgesetzt, verharzt es sich am Ende. Das Harz ist gelb, zähe und bitter. Es absorbirt allmälig Sauerstoffgas bis zu seinem 45fachen Volum, ohne sich sichtbar zu verändern. Es absorbirt sein doppeltes Volum Wasserstoffgas und sein 8faches Volum Stickgas. Beim Kochen löst es die Hälfte seines Gewichts Schwefel auf, der beim Erkalten zum grössten Theil wieder auskrystallisirt. Von Phosphor löst es beim Kochen nur sehr wenig auf, der dann beim Erkalten theils in Tropfen, theils krystallisirt sich wieder ausscheidet. Selen wird davon nicht aufgelöst. Mit Chlor, Jod und Brom vereinigt es sich zu ölartigen Körpern. Kalium wirkt nicht darauf.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird es in ein Harz verwandelt, es reducirt aber die Metallsuperoxyde nicht. Es absorbirt sein 11faches Volum Kohlensäuregas. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht darauf, concentrirte verwandelt es aber unter Entwickelung von Stickoxydgas in ein braunes, zähes und bitteres Harz. Salpetrigsäuregas wird von Cautschin in grosser Menge absorbirt, wodurch es zuerst gelb, dann grün und am Ende in ein gelbes Harz verwandelt wird, Stickoxydulgas und Stickoxydgas werden davon nur wenig absorbirt. Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich damit unter freiwilliger Erhitzung und Entwickelung von schwefliger Säure. Setzt man mehr Cautschin hinzu, als die Säure zu sättigen vermag, so scheidet sich dieses ab, während die Säure eine braune, schmierige Masse bildet, die, in Wasser gelöst und mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, ein lösliches

Baryterdesalz liefert, welches, mit den schwefelsauren Salzen von Kali, Natron, Zinkoxyd, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Cadmiumoxyd, Bleioxyd und Kupferoxyd zersetzt, in Wasser lösliche Salze bildet, die nicht krystallisirt erhalten werden können. Concentrirte wasserhaltige Schwefelsäure löst viel Cautschin auf, färbt sich damit rothbraun, hierauf braun, schwarz und verdickt sich. Nach 24 Stunden wird ein farbloses flüchtiges Oel abgeschieden, welches wie Petroleum riecht, ein spec. Gewicht von 0,86 besitzt und bei + 203° siedet. Aus der darunter stehenden, sauren Flüssigkeit scheidet Wasser ein bräunliches Oel von Rosmaringeruch ab, welches durch Rectification nur gelblich wird und einen aromatischen Geruch erhält.

Das Cautschin verbindet sich mit den Wasserstoffsäuren der Salzbilder zu ölähnlichen Körpern. Fluorwasserstoffsäure scheint jedoch ohne Einfluss darauf zu sein. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff und Phosphorwasserstoff vereinigen sich nicht damit. Essigsäure, Ameisensäure, Citronensäure und Weinsäure haben keinen Einfluss darauf. Die Benzoësäure und fetten Säuren sind darin sehr leicht löslich. Die Alkalien wirken nicht darauf, aber es absorbirt sein dreifaches Volum Ammoniakgas. Die Metalloxyde wirken darauf gar nicht. Im Allgemeinen löst es keine Salze auf. Einige Chlorüre und Chloride werden davon in der Wärme zersetzt, unter Bildung von Chlorcautschin.

Das Caoutchouc schwillt in dem Cautschin sehr stark auf und wird beim Kochen etwas darin aufgelöst. Wird es aber mit ein wenig von einem der flüchtigeren Oele, die bei der Destillation des Caoutchoucs erhalten werden, vermischt, so löst es das Caoutchouc leicht und schon in der Kälte auf. Nach Abdunstung der Oele bleibt es schmierig zurück, erhält aber durch Kochen mit Wasser seine ursprüngliche Elasticität wieder. Es löst Campher, Harze, Fette, Naphtalin u. s. w. auf, aber es wirkt wenig auf ungeschmolzenen Bernstein und Copal ein. Die mit dem Cautschin angestellte Analyse ergab dafür absolut dieselbe Zusammensetzung, welche das Terpenthinöl hat, nämlich 88,44 Kohlenstoff und 11,56 Wasserstoff = $C^5 H^8$. Auch enthält sein Gas 5 Volumen Kohlenstoff und 8 Volumen Wasserstoff auf 1 Volum, wonach das berechnete spec. Gewicht seines Ga-

es = 4,769 ist, womit jedoch der Versuch nicht wohl übereinstimmt.

Wenn Cautschin mit Salzbildern vereinigt wird, so geschieht dieses unter Entwickelung einer Wasserstoffsäure des Salzbilders, und ein anderer Körper verbindet sich also mit dem Theile des Salzbilders, welcher in die Verbindung der sich bildenden ölähnlichen Körper eingeht. Diese sind alle ölähnliche Flüssigkeiten.

Das *Chlorcautschin* bildet ein gelbliches Oel, ist bei gewöhnlicher Temperatur schwerflüssig, in der Wärme aber leichtflüssig, riecht stark ätherisch und schmeckt brennend, unerträglich. Sein spec. Gewicht = 1,443. Es verträgt die Behandlung mit kohlensauren Alkalien, ohne zersetzt zu werden. Es kann destillirt werden, verliert aber jedesmal ein wenig Salzsäure und geht dabei allmälig in eine andere Chlorverbindung über. Von Wasser wird es nicht aufgelöst, aber wohl von Alkohol und Aether. Es wird nicht einmal von rauchender Salpetersäure zerstört, löst sich aber etwas darin auf. Schwefelsäure löst es unverändert auf, zersetzt es aber beim Kochen. Durch Destillation mit Basen wird daraus ein Oel abgeschieden, welches weniger Wasserstoff enthält, als das Cautschin.

Das *Bromcautschin* gleicht dem vorhergehenden vollkommen.

Das *chlorwasserstoffsaure Cautschin* ist eine bräunliche Flüssigkeit von einem starken unangenehmen Geruch und ekelhaften Geschmack. Es besitzt bei + 15° ein spec. Gewicht von 0,950 und erstarrt nicht bei — 59°. Bei der Umdestillirung gibt es Salzsäure. Von Wasser wird es wenig aufgelöst, aber sehr leicht von Alkohol und Aether. Schwefelsäure entwickelt daraus Salzsäure und zerstört das Cautschin. Chlor und Brom treiben daraus die Salzsäure aus und bilden Chlor- und Bromcautschin. Eine Lösung von Kalihydrat zersetzt es nicht, aber wohl die Destillation mit trocknen Basen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 70,07 | 10 | 70,02 |
| Wasserstoff | 9,57 | 18 | 9,72 |
| Chlor | 20,36 | 2 | 20,26 |

$= C^{10}H^{16} + H\,Cl$, oder vielleicht auch $= C^{10}H^{18} + Cl$.

Das *bromwasserstoffsaure Cautschin* ist dem vorhergehenden vollkommen ähnlich.

Die neuerlich von Bouchardat erhaltenen Resultate weichen zum Theil von denen von Himly ab. Die Destillation des Caoutchoucs geschah in einem kupfernen Kessel mit Helm; Kühlrohr und Vorlage waren mit Eis umgeben. Letztere communicirte mit einer zweiten, mit Chlorcalcium und Schnee umgebenen Flasche, und diese mit einer dritten, die ebenfalls in einer Kältemischung stand. Auf 1 Pfund Caoutchouc wurden ungefähr 14 Unzen Flüssigkeit in der ersten Flasche, und 1 Unze in den beiden anderen erhalten.

Die durch die Kältemischung condensirte Flüssigkeit ist sehr leichtflüssig, klar, blassgelb, verdampft rasch, schon bei wenigen Graden über 0; bei — 20° krystallisirt sie theilweise, ein anderer Theil bleibt selbst bei — 40° flüssig. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und schwärzt sie sich, aber nach einigen Tagen scheidet sich in der Kälte ein klares Liquidum ab, welches Eupion ist. Destillirt man die ursprüngliche Flüssigkeit bei + 10°, indem man die Vorlage durch ein Gemenge von Chlorcalcium und Schnee abkühlt, so geht zuerst ein klares, dünnes Liquidum über, welches schon vor 0° siedet, 0,63 spec. Gewicht bei — 4° hat, in Wasser unlöslich, aber mit Alkohol und Aether mischbar ist, und welches überhaupt alle Eigenschaften von Faraday's Ditetryl (pag. 662) hat.

Nachdem diese flüchtige Flüssigkeit, deren Menge nur wenig beträgt, übergangen ist, erhöht sich der Siedepunct beständig; was dann zwischen + 10° und 18° übergeht, krystallisirt in der Kältemischung in Gestalt von feinen, weissen Nadeln, die man durch Pressen zwischen Papier von anhängender Flüssigkeit befreit. Denselben Körper erhält man noch leichter durch rasche Verdunstung der ursprünglichen Flüssigkeit, da er nämlich durch die bei der Abdunstung des Ditetryls entstehende Kälte erstarrt. Bouchardat nennt ihn *Cautchen*. Im zusammengedrückten Zustand bildet es eine weisse Masse; es schmilzt bei — 10° zu einer klaren Flüssigkeit, die bei + 14°,5 kocht und bei — 2° = 0,65 spec. Gewicht hat. Es ist unauflöslich im Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Mit concentrirter Schwefelsäure mischt es sich

unter starker Erhitzung und Schwärzung. Nach der Analyse hat es dieselbe Zusammensetzung, wie das ölbildende Gas.

Die in der ersten Vorlage condensirte Flüssigkeit setzt boi starker Abkühlung Krystalle von Cautchen ab. Bouchardat destillirte dieselbe mit Wasser und untersuchto nur das in domselben zurückbleibende, am wenigsten flüchtigo Ool, welches er durch fractionirte Rectification rein darstellte, und dem er den Namen *Hevéen* gibt (nach einer caoutchouclieferuden Hevea-Species). Dieses Oel ist klar, bernsteingelb, von geringem empyreumatischen Geruch, öliger Consistenz und scharfem Geschmack. Sein Siedepunct ist sehr hoch, nämlich 315°; es erstarrt bei keinom Kältegrad. Sein spec. Gewicht ist bei 21° = 0,921. Es verbrennt mit rauchigor Flamme. In Aether und Alkohol ist es nach allen Verhältnissen löslich. Es absorbirt Chlor rasch, unter Entwickelung von Salzsäure und verwandelt sich damit zuletzt in eine Masse von Wachsconsistenz. Aehnlich verhält es sich mit Brom und Jod. Nach der Analyse hat das Hevéen die Zusammensetzung des ölbildendon Gases.

Mit concentrirten Auflösungen von Alkalien verdickt sich das Hevéen und färbt sich unter Sauerstoffabsorption. Mit concentrirter Schwefelsäure verdickt es sich zu einer braunen Masse, aus der sich nach einigen Tagen eine klare ölige Flüssigkeit abscheidet. Nach wiederholter Behandlung derselben mit Schwefelsäure und Kalilauge hat sie 228° Siedepunct, ist sie klar und farblos, riecht süss und angenehmer als das Hevéen, und zeigt in ihrem indifferenten Verhalten gegen Reagentien die grösste Achnlichkeit mit Eupion.

### Destillationsproducte von Harz.

Wenn man, nach der Untersuchung von Fromy, Harz gerado bei der Temperatnr destillirt, welche erforderlich ist, um es im Siodeu zu erhalten, so bekommt man, nachdem man das erste Destillat so lange für sich aufgefangen hat, als es noch Terpenthinöl enthält, ein wenig Wasser und ein gelbliches consistentes Oel, welches durch Umdestillirung farblos erhalteu werden kann. Es ist fast geruch- und geschmacklos, dickflüssig, kocht bei 250°, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Es

reducirt Bleioxyd, wenn man es damit kocht, von Salpetersäure wird es, unter Entwickelung von rothen Dämpfen, in Harz verwandelt, aber von Kalihydrat wird es nicht angegriffen. Es brennt wie ein fettes Oel, jedoch mit etwas mehr russender Flamme. Fremy hat dieses Oel *Resinein* genannt. Nach seiner Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 84,6 | 20 | 84,48 |
| Wasserstoff | 10,7 | 30 | 10,32 |
| Sauerstoff | 4,7 | 1 | 5,50 |

$= C^{20}H^{30} + O$. Dies ist ganz die Zusammensetzung des von Kane analysirten Oels aus dem rohen Holzspiritus (pag. 582), jedoch sind beide in ihren Eigenschaften bedeutend verschieden. Fremy, welcher das Harz als $C^{20}H^{32} + 2O$ betrachtet, schloss, dass es bei der Destillation in 1 Atom Wasser und 1 At. von jenem Oel zersetzt werde. Allein da wir früher gesehen haben, dass die Zusammensetzung des Harzes $C^{20}H^{30} + 2O$ ist, so ist entweder die Zusammensetzung des Oels nicht richtig gefunden, oder es findet diese einfache Zersetzung nicht statt. Wenn es, wie Fremy vermuthet, äusserst schwer ist, dieses Oel vollkommen frei von Terpenthinöl zu bekommen, so konnte eine solche Einmischung die Zusammensetzung $C^{20}H^{28} + O$ maskiren.

Lässt man Harz in einer höheren Temperatur sich zersetzen, so entstehen ganz andere Producte.

In einer Gaserleuchtungsfabrik zu Paris wendet man zur Gasbereitung Harz von Pinus maritima an, auf die Weise, dass man es geschmolzen in ein mit Coaks gefülltes und bis zum dunklen Glühen erhitztes Gefäss fliessen lässt. Indem dadurch das Harz zersetzt wird, gibt es viel Gas, welches zu Gaslicht dient, ausserdem eine ölartige Flüssigkeit, die man mit Sorgfalt condensirt, und in der Retorte bleibt Kohle. Jenes condensirte Oel ist der Gegenstand einer Untersuchung von Pelletier und Walter gewesen, welche verschiedene neue Körper darin entdeckt haben. Das aus dem Gas condensirte Oel ist dunkelbraun mit einem Schiller in's Blaue. Es wird in der Fabrik zur Bereitung einiger technisch anwendbaren Producte angewendet und zu diesem Endzweck destillirt. Es fängt bei + 130° an zu sieden, womit es fortfährt, während sich der Siedepunkt bis zu

160° erhöht hat; dann lässt die Destillation nach, und das Sieden und die Temperatur steigen sehr bald bis zu 280°, wobei das Sieden und die Destillation von Neuem beginnen. Die beiden Destillate werden einzeln aufgefangen. Ist der Siedepunct bis auf 350° gestiegen, so wechselt man abermals die Vorlage, und setzt die Destillation fort, bis zuletzt nur Kohle übrig bleibt. Jedes einzelne dieser Destillationsproducte hat seinen besonderen Namen bekommen. Das erste wird in der Fabrik *Vive Essenze*, das zweite *Huile fixe* und das dritte *Matière solide* oder *grasse* genannt. Wir wollen sie einzeln durchgehen.

*Vive Essence.* Dies ist ein dünnflüssiges Brandöl von gelbrother Farbe und starkem Geruch. Es röthet Lackmuspapier und wird zu 0,3 vom Gewicht des angewandten Harzes erhalten. Es wird einer neuen Destillation unterworfen. Es fängt bei + 130° zu sieden an, welchen Siedepunct es ziemlich lange behält; nachher steigt er und geht bis zu 160°, wo dann alles Sieden aufhört. Man wechselt nun die Vorlage. Bei 170° geräth es wieder in's Sieden unter allmäliger Erhöhung des Siedepuncts bis zu 220°, wo die Vorlage von Neuem gewechselt wird. Nun kommt eine Menge Naphtalin und zuletzt bleibt in der Retorte eine pechartige Masse. Der Producte dieser Destillation sind 4: ein flüchtiges Oel, das zwischen 130° und 140°, ein anderes, das zwischen 175° und 220° übergeht, Naphtalin und Pech. Diese Oele sind jedoch Gemenge von mehreren Stoffen. Pelletier und Walter brachten aus jedem durch abwechselnde Behandlung mit Schwefelsäure und Kalihydrat ein ungemischtes Brandöl von fixem Siedepunct hervor, von dem sich nicht sicher sagen lässt, dass es schon vorher in dem rohen Product enthalten gewesen sei. Das Oel aus der flüchtigeren Portion haben sie *Retinaphte* genannt, was wir mit *Harznaphta* übersetzen wollen, und das Oel aus der weniger flüchtigen ist *Retinyle* genannt worden, was wir mit *Harzöl* wiedergeben. Der letztere französische Namen, welcher nach dem Geist der Nomenclatur das Radical eines Harzes bedeutet, scheint nicht zulässig zu sein.

Die *Harznaphta* wird erhalten, wenn das Oel, welches zwischen + 130° und 160° übergegangen ist, mit ⅓ seines Volums concentrirter Schwefelsäure vermischt, damit sehr

stark umgeschüttelt, und nachher ruhig stehen gelassen wird. Die Masse erhitzt sich dabei nur wenig, wird dunkelroth und unklar, und scheidet nach einer Weile die Schwefelsäure gebräunt und verdickt und nach schwefliger Säure riechend ab. Das darauf schwimmende Oel ist roth, hat einen angenehmeren Geruch, wie vorher, und wird abgenommen. Riecht es nach schwefliger Säure, so wird es mit einer Lauge von Kalihydrat geschüttelt. Darauf destillirt man es, wobei die Farbe von Roth in Blau übergeht. Das Destillat ist farblos. Es wird von Neuem mit Schwefelsäure und Kalilauge behandelt und destillirt, was Pelletier und Walter 15 bis 20 Mal wiederholten, bevor sie dahin gelangten, dass das Oel mit Schwefelsäure ohne wechselseitige Einwirkung geschüttelt werden konnte. Sie führen nicht an, warum sie jedes Mal so wenig Schwefelsäure anwenden; es ist jedoch wahrscheinlich, dass, wenn sie jedes Mal das Oel mit seinem doppelten Volum Schwefelsäure behandelt hätten, so viele Umdestillirungen nicht erforderlich gewesen wären. Wenn das Oel von Schwefelsäure nicht mehr angegriffen wird, so destillirt man es über Kalihydrat, um es von schwefliger Säure und Wasser zu befreien, und darauf einige Mal über Kalium, bis dieses kein Gas mehr entwickelt und sich darin nicht mehr mit einer weissen Rinde bekleidet, sondern sich metallisch erhält. Die so bereitete Harznaphta hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, klares, flüchtiges Oel von angenehmem Geruch und stechendem Geschmack. Sie bricht das Licht stark und wird durch dessen Einfluss nicht verändert. Ihr spec. Gewicht ist = 0,86 (ohne Temperatur-Angabe). Sie erstarrt nicht bei — 20°. Ihr Kochpunct ist = + 108°, und bleibt unverändert. Ihr spec. Gewicht in Gasform ist = 3,23. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten Oelen, und löst Harze auf. In der Wärme löst sie Schwefel auf, die Lösung ist blassgelb und setzt den Schwefel beim Erkalten in blassgelben, farrnkrautähnlichen Krystallen ab. Sie absorbirt Chlorgas bei gewöhnlicher Lufttemperatur und wird dadurch gelb, aber das Gas kann davon wieder abgedunstet werden, ohne dass sich die Naphta verändert. Bei höherer Temperatur vereinigen sie sich. Sie löst Jod mit rother Farbe auf. Ueber Schwefelsäure kann sie ohne besondere Veränderung abde-

stillirt werden. Salpetersäure greift sie erst beim Kochen an; dabei entwickeln sich rothe Dämpfe, die nach Blausäure riechen. Aus der eine Weile gekochten Flüssigkeit schiessen beim Erkalten warzenförmige Körner eines weissen Körpers an, der eine eigenthümliche Säure zu sein scheint, theilweise sublimirbar, und schwerlöslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol ist. Weiter ist er nicht untersucht worden. Die Harznaphta fanden sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 91,69 | 7 | 91,46 |
| Wasserstoff | 8,57 | 8 | 8,54. |

Alle Analysen gaben einen geringen Ueberschuss, gleichwie es mit dem Naphtalin der Fall ist. In Gasform besteht es aus:

| | |
|---|---|
| 7 Volumen Kohlengas | 5,8996 |
| 8 Volumen Wasserstoffgas | 0,5504 |
| Verdichtet zu 2 Vol. Harznaphta | 6,4500, |

woraus folgt, dass ihr spec. Gewicht = 3,225 ist, was mit dem Versuche wohl übereinstimmt. Ihr Atomgewicht ist = 585,94.

*Harznaphta mit Salzbildern.* Die Harznaphta wird ungefähr bei ihrem Kochpuncte durch Chlor und Brom zersetzt, wobei sie eine Portion Wasserstoff verliert und sich in ein Chlorür oder Bromür von einem weniger wasserstoffhaltigen Radical verwandelt. Pelletier und Walter vermuthen, dass dabei $C^7H^6Cl$ und $C^7H^6Br$ entstehen, haben es aber nicht durch die Analyse bestätigt.

Die Chlorverbindung wird erhalten, wenn man durch die Naphta bei ihrem Kochpuncte trocknes Chlorgas leitet. Die Verbindung erfolgt schwierig, so dass ein Theil der Naphta unverändert abdestillirt. Das Chlorür bleibt in der Retorte zurück. Die Bromverbindung wird durch Vermischung mit Brom und Abdestillirung des Ueberschusses vom letzteren und Cohobation erhalten. Beide Verbindungen sind einander vollkommen ähnlich. Sie werden mit Wasser wohl ausgewaschen und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet. Sie bilden schwere, ölartige Liquida von gelbbrauner Farbe, starkem und stechendem, die Augen zu Thränen reitzendem, rettigartigem Geruch und brennendem Ge-

schmack. Sie verbrennen sehr schwierig mit einer rothen, an den Kanten grünen Flamme, wobei ein Theil derselben unverändert sich verflüchtigt, erkennbar durch ihren durchdringenden Geruch. In ihren äusseren Verhältnissen gleichen sie sehr dem Chlorbenzoyl. Durch Destillation mit Kalkerde oder selbst mit Talkerde werden sie zersetzt.

*Harzöl.* Seine Bereitung aus dem weniger flüchtigen Brandöl geschieht ungefähr auf dieselbe Weise, wie die der Harznaphta, aber sie hat grössere Schwierigkeiten, weil es bis zu einem gewissen Grade durch Schwefelsäure und Kalium zersetzt wird. Dieses Brandöl enthält ausserdem eine Portion Harznaphta, welche abdestillirt werden muss. Zu diesem Zweck erhält man es in einem Destillations-Apparat lange in einer Temperatur von + 140°, wobei die Harznaphta mit einem geringen Theil des Harzöls übergeht; darauf lässt man es eine Weile kochen, bevor die Vorlage gewechselt wird. Jedenfalls thut man am besten, das, was dann kommt, zu fractioniren, im Fall das zuerst Uebergehende noch nicht frei von Naphta sein sollte. Es wird nun zuerst mit concentrirtem Kalihydrat und darauf mit Schwefelsäure behandelt, darauf umdestillirt, und dieses mehrere Male wiederholt. Die Schwefelsäure zieht daraus Naphtalin aus, von dem sie beim ersten Zusammenmischen prächtig roth wird; aber sie löst auch jedes Mal etwas von dem Harzöl auf, und der Theil, welcher von der Säure aufgenommen wird, schwärzt die Säure und wird zerstört. Daher ist es Zeit, die Wiederholung des Reinigungsprocesses zu unterbrechen, wenn nicht das Oel, sondern nur die Schwefelsäure gefärbt wird. Zuletzt wird es über Kalium destillirt, was nicht mehr als drei Mal wiederholt werden darf, weil sich das Kalium auch in dem reinen Oel mit einer schwarzen, zuletzt abfallenden Rinde bedeckt, die Kohlenkalium zu enthalten scheint. So gereinigt besitzt es folgende Eigenschaften: Es bildet ein klares, farbloses Liquidum, ist weniger leichtflüssig, als die vorhergehende Naphta, besitzt einen anderen Geruch, wie diese, einen mehr brennenden und mit etwas Bitterkeit vermischten Geschmack. Sein spec. Gewicht ist = 0,87 bei + 13°; sein Siedepunct = + 150°. Sein spec. Gewicht in Gasform ist = 4,244. Mit Schwefel, Jod und Chlor verhält es sich, wie die Harznaphta. Es

lässt sich mit Oelen mischen und löst Harze auf. Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 90,25 | 9 | 90,17 |
| Wasserstoff | 10,05 | 12 | 9,83 |

Atomgewicht = 762,82. In Gasform besteht es aus:

| | |
|---|---|
| 9 Vol. Kohlengas | 7,5852 |
| 12 Vol. Wasserstoffgas | 0,8256 |

Verdichtet zu 2 Vol. = 8,4108, wovon die Hälfte = 4,2054, was mit dem durch Versuche bestimmten spec. Gewichte wohl übereinstimmt.

Auf dieselbe Weise, wie die Harznaphta, mit Chlor behandelt, liefert es ein ähnliches Chlorür, aber von einem viel schwächeren und ganz verschiedenen Geruch. Von Salpetersäure wird es auch ohne Beihülfe von Wärme und noch heftiger beim Kochen angegriffen. Dabei entwickeln sich rothe Dämpfe und Blausäure, und das Oel löst sich ganz zu einer fast farblosen Flüssigkeit auf. Beim Erkalten setzen sich daraus weisse Flocken ab, theils in der Flüssigkeit, theils auf deren Oberfläche, die nach dem Auswaschen einem Fett gleichen. Sie lösen sich augenblicklich und mit rother Farbe in Kalihydrat auf und aus dieser Auflösung fällen Säuren einen rothen Körper.

*Huile fixe* wird in der Gasfabrik der Theil vom rohen Oel genannt, welcher zwischen + 280° und + 350° übergeht. Er ist ein dickes ölartiges Liquidum von braungelber Farbe, mit einem blauen Schein an den Rändern und opalisirend, und ist oft trübe. In der Fabrik reinigt man es durch Schütteln mit einer starken, kaustischen Lauge von Potasche, die 41° Beaumé enthält, worauf es zum Anstreichen von Häusern und Stacketen angewendet wird. Das Alkali zieht daraus Essigsäure, ein wenig Kreosot und eine bituminöse Substanz aus. Das in Alkali nicht lösliche ist ein Gemisch von einem wenig flüchtigen Brandöl mit Naphtalin, Harznaphta, Harzöl und einem andern krystallisirenden Stoff, welcher die Hauptmasse von dem ausmacht, was aus dem rohen Oel erhalten wird, nachdem dessen Kochpunct über + 320° gestiegen ist. Der erstere von diesen beiden neuen Körpern ist *Retinole* genannt worden, was wir mit *Harzthran* (wegen seiner äusseren Aehnlichkeit mit Härings-

thran) übersetzen, und der letztere *Metanaphtaline*, was wir mit *Harzfett* wiedergeben wollen.

Der *Harzthran* wird durch Destillation des Huile fixe erhalten, wobei man die Destillation fractionirt und zu Versuchen die mittelste Portion anwendet, weil die erste sehr viel Naphtalin und die letzte Harzfett enthält. Aber auch diese mittelste Portion muss mehreren fractionirten Destillationen unterworfen werden (Pelletier und Walter wiederholten sie 12 Mal), bevor man ein einigermasen reines Product haben kann. Dennoch bleibt darin Naphtalin zurück, so dass wiederholte Behandlungen mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Kalilauge und endliche Rectification erforderlich sind, bis man ein farbloses Liquidum bekommt, welches bei + 238° kocht. Aber auch der Harzthran wird durch Schwefelsäure auf ähnliche Weise, wie das Harzöl verändert, und kann dadurch am Ende ganz zerstört werden, wenn die Reinigungsoperation zu lange wiederholt wird. So lange in dem Harzthran noch etwas Harzöl zurück ist, wird er durch Schwefelsäure roth gefärbt, aber hernach grün. Es ist meiner Meinung nach sehr wahrscheinlich, dass diese ewigen Wiederholungen der Reinigungsoperation einem guten Theil nach vermindert werden könnten, wenn man damit anfinge, das sogenannte huile fixe in einer Retorte bei + 160° zu erhalten, während man beständig Wasserdämpfe dadurch leitete, wodurch sich Harznaphta, Harzöl und Naphtalin gewiss fast ganz mit den Wasserdämpfen verflüchtigen würden. Aber die französischen Chemiker scheinen keine Destillation mit Wasser versucht zu haben, welche auch schwierig von statten geht, wenn die Oberfläche des Wassers von einem andern leichteren Liquidum bedeckt ist, weil dann das Kochen stossend wird.

Der Harzthran hat folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses, klares, schwerflüssiges Oel, fettig anzufühlen, ohne Geruch und Geschmack, und von 0,9 spec. Gewicht. Sein Kochpunct liegt zwischen + 236 und + 244°, und wird zu 238° angenommen, wiewohl er nicht sicher bestimmt werden kann, weil bei jeder Destillation ein kleiner Theil Harzthran zersetzt wird und zur Bildung eines flüchtigeren und eines weniger flüchtigeren Products Veranlassung gibt. Der Harzthran dunstet in der Luft sehr langsam ab, macht

macht Fettflecke auf Papier, die aber allmälig wieder verschwinden. Sein spec. Gewicht in Gasform = 7,11. Er löst Schwefel und Jod in der Wärme in weit grösserer Menge auf, als die vorhergehenden Körper, weil er stärker erhitzt werden kann. Der Schwefel schiesst daraus beim Erkalten in durchsichtigen Krystallen an. Durch Kalium wird er nicht verändert. Wird dieses dadurch geschwärzt, so gibt sich dadurch die Gegenwart von Harzöl zu erkennen. Seinem Kochpuncte nahe vereinigt er sich mit Chlor zu einem zähen, durchscheinenden, bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mehr flüssigen Körper. Dabei wird Salzsäure entwickelt. Das Chlorür hat einen schwachen Rosengeruch, sinkt im Wasser unter, ohne aufgelöst zu werden, und verbrennt schwieriger, als die vorhergehenden Körper. Salpetersäure zersetzt den Harzthran in der Wärme, ohne bemerkbare Entwickelung von Blausäure, und lässt ein ölartiges Product, welches stark gefärbt ist. Er absorbirt sein doppeltes Volum schwefligsaures Gas. Von den Hydraten der Alkalien wird er nicht angegriffen, er mischt sich mit Oelen und löst Harze auf. Caoutchouc löst sich darin leicht auf, auch in der Kälte, verliert dabei aber seine Elasticität. Copal schwillt darin auf, löst sich aber wenig auf. Der Harzthran wurde zusammengesetzt gefunden aus

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 92,49 | 1 | 92,35 |
| Wasserstoff | 7,76 | 1 | 7,65 |

Er besteht also aus einer gleichen Atomen-Anzahl von Kohlenstoff und Wasserstoff. In Betreff der darin enthaltenen Anzahl von Atomen haben wir in dem spec. Gewicht seines Gases einen Leitfaden, denn

8 Volumen Kohlengas = 6,7424
8 Volumen Wasserstoffgas = 0,5504

Verdichtet zu 1 Volumen = 7,2928.

Daraus folgt, dass er entweder $C^8H^8$, oder wenn hier, wie es bei den vorhergehenden Körpern unwiderleglich der Fall ist, das Atomgewicht 2 Volumen entspricht, so ist es $C^{16}H^{16}$. Welches von diesen das richtige ist, kann noch nicht entschieden werden.

*Matière solide* ist das Destillationsproduct von dem rohen

Oel, nachdem der Kochpunct + 320° überstiegen hat. Sie ist blaugrün, hat die Consistenz von Butter und besteht aus Naphtalin und Harzfett, die durch Harzthran erweicht sind. Bei der Umdestillirung kommt zuerst Naphtalin und Harzthran, und darauf, wenn der Kochpunct sehr hoch gestiegen ist, ein weisser Rauch, der in dem Halse der Retorte, wenn er kalt genug ist, in Gestalt von Wachs erstarrt. Bei noch stärkerer Hitze, bei der das Glas der Retorte zu erweichen anfängt, kommen zuerst grüne und gleich darauf gelbe Dämpfe, die sich, wenn die Vorlage nicht gewechselt wird, mit dem Harzfett mischen. Die gelbe Substanz setzt sich pommeranzenfarbig ab, und ist ein gewöhnliches Endproduct der Destillation harzartiger Stoffe. (Man s. Chrysen, S. 583.)

Das übergegangene Harzfett enthält gewöhnlich ein wenig Harzthran, der durch Pressen zwischen Löschpapier daraus ausgezogen werden muss. Das Harzfett wird darauf in kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, die Auflösung mit Thierkohle vermischt, kochend filtrirt und durch Erkalten krystallisiren gelassen. Das Auskrystallisirte muss ein Paar Mal umkrystallisirt werden. Dann reibt man es mit kalter concentrirter Schwefelsäure zu Pulver, welche die letzten Spuren von Harzthran auflöst und zerstört. Darauf schmilzt man es im Wasserbade, und lässt es, wenn es auf der Säure schwimmt, darauf erstarren, giesst die Säure davon ab, wäscht es mit Wasser und lässt es aus Alkohol krystallisiren. Ein Beweis, dass es rein ist, besteht darin, dass Schwefelsäure beim Zusammenreiben damit weder roth wird, was Naphtalin ausweist, noch grün, was Harzthran anzeigen würde.

Das *Harzfett* ist weiss, schiesst in perlmutterglänzenden Blättern an, hat keinen Geschmack und riecht schwach wachsähnlich. Sein Schmelzpunkt ist = + 67°. Es erstarrt krystallinisch. Sein Kochpunkt ist = + 325°. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem wasserfreien Alkohol, noch leichter löslich in Aether, Terpenthinöl, Harznaphta, Harzöl und Harzthran. Es kann mit Schwefel zusammengeschmolzen werden, wird nicht von Kalium verändert, löst sich nicht in Kalihydrat und wird nicht von kalter Schwefelsäure ange-

griffen, die es jedoch beim Kochen verkohlt und schweflige Säure entwickelt. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in einen ochergelben, harzähnlichen Körper. Chlorgas, in geschmolzenes Harzfett geleitet, entwickelt Salzsäuregas und verwandelt es in einen grünlichen harzähnlichen Körper, der in Alkohol weniger löslich ist, als das Harzfett. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 93,71 | 5 | 93,87 |
| Wasserstoff | 6,45 | 4 | 6,13 |

Es hat also mit dem Naphtalin gleiche Zusammensetzung, woher der Metanaphtalin. **Dumas** hat die Analysen der hier erwähnten Körper wiederholt und sie richtig gefunden, mit Ausnahme des letzten, welchen er aus 93,3 Kohlenstoff und 7,0 Wasserstoff zusammengesetzt fand, woraus er die Formel $C^{16}H^{14}$ berechnet, in welchem Fall das Harzfett sich von dem Harzthran, $C^{16}H^{16}$, durch 1 Aequivalent Wasserstoff weniger unterscheidet. **Dumas** schlägt daher den französischen Namen *Retisterène* vor, welcher mit dem hier gebrauchten Harzfett gleichbedeutend ist.

## Destillationsproducte vom Bernstein.

Von diesen werden in der Heilkunde die Säure und das Oel angewendet, weshalb auch diese Operation öfters in den Laboratorien der Pharmaceuten vorgenommen wird. Sie ist von **Drapiez** einer nähern Prüfung unterworfen worden; er nahm dazu Bernstein von Trahenières.

Der Bernstein wird in einer Retorte von Glas, Porzellan oder Eisen langsam erhitzt; es entwickelt sich zuerst ein saures Wasser, dann condensirt sich zugleich Bernsteinsäure im Halse der Retorte, und es fliesst eine farbloses Oel in die Vorlage; zuletzt kommt ein braunes schwerflüssiges Oel, und gegen das Ende der Operation setzt sich ein gelber Anflug in den hintern Theil des Retortenhalses. Während dessen entwickelt sich beständig Gas, welches jedoch, nach **Drapiez**, nicht mehr als 0,014 vom Gewicht des Bernsteins beträgt, und nach ihm reines, ölbildendes Gas sein soll, was jedoch nicht richtig sein kann, da es viel darin verdampftes Brandöl enthält. Die saure Flüssigkeit enthält,

ausser Bernsteinsäure, auch Essigsäure, deren Menge Drapiez zu 0,015 vom Bernstein angibt. Die Bernsteinsäure, welche, nach dem, was ich früher anführte, Educt und nicht Product von der Destillation ist, beträgt ungefähr 0,0465 *).

*Brandöl.* Das brenzliche Oel ist braungelb, schwerflüssig, und die zuletzt übergegangenen Theile zähe und nicht mehr flüssig. Es hat einen ganz eigenthümlichen, charakteristischen Geruch. Mit Wasser destillirt, gibt es schwierig ein farbloses Oel, welches in Weingeist schwerlöslich ist, aber von wasserfreiem Alkohol aufgelöst und von schwefelsaurem Eisenoxyd nicht verändert wird. Nach der Vorschrift der schwed. Pharmacopoë wird das Brandöl dadurch gereinigt, dass man die brenzliche Masse mit Holzkohle mengt und bei einer sehr gelinden Hitze so lange destillirt, als noch das Oel farblos übergeht. Dieses Brandöl wird dann *Oleum Succini rectificatum* genannt. Wird 1 Th. gereinigtes Bernstein-Brandöl in 24 Th. Alkohol von 0,83 aufgelöst und mit 96 Th. flüssigem kaustischem Ammoniak von 0,916 vermischt, so wird das Braudöl aus dem Alkohol durch das Wasser des Ammoniaks gefällt, vom Ammoniak aber in einer emulsionartigen Auflösung in der Flüssigkeit erhalten, und modificirt so auf eigenthümliche Weise den Geruch des Ammoniaks. Diese emulsive Flüssigkeit ist das bekannte *Eau de Luce*, welches als belebendes Riechmittel bei Ohnmachten gebraucht wird.

Drapiez behandelte das brenzliche Oel mit Alkohol, der ein Gemische von Brandöl und Brandharz auszog, das er ausfällte und analysirte; er fand es zusammengesetzt aus: Kohlenstoff 75,53, Wasserstoff 14,04 und Sauerstoff 10,63. Den in Alkohol unlöslichen Theil, der ein gelbbraunes, weiches, noch ölhaltiges Brandharz war, fand er zusammengesetzt aus Kohlenstoff 81,08, Wasserstoff 12,87 und Sauerstoff 6,05. Aus diesem Brandharz zog Aether einen löslichen Theil aus, der nach Verdunstung des Aethers zurück-

*) Nach einer Angabe von Barth erhält man noch einmal so viel Bernsteinsäure, wenn man den Bernstein vor der Destillation mit Schwefelsäure röstet. Auf 2 Pfund grob gestossenen Bernstein giesst man 10 Drachmen mit gleich viel Wasser verdünnter Schwefelsäure und röstet ihn nun auf einem flachen steinernen Gefäss, bis er kaffeebraun wird, worauf man ihn in die Retorte bringt und destillirt.

blieb, und das p. 436 erwähnte Brandharz vom Bernsteinbitumen ausgemacht zu haben scheint. Dieses Harz bestand aus Kohlenstoff 78,8, Wasserstoff 12,82 und Sauerstoff 8,58. Was vom Aether nicht aufgelöst wurde, war eine gelbe, krystallinische, glänzende, undurchsichtige Masse, ohne Geschmack und Geruch. Sie bestand aus Kohlenstoff 79,87, Wasserstoff 14,92 und Sauerstoff 5,21. Das bei der Destillation gebildete Oel beträgt, nach Drapiez, 0,512 vom Gewicht des Bernsteins, und davon sind 0,165 leichtflüssiges und 0,347 schwerflüssiges, und von diesem bestehen 0,075 vom Gewicht des Bernsteins aus dem in Aether unlöslichen, krystallinischen Stoff. Die nach der Destillation zurückbleibende Kohle beträgt 0,395.

*Krystallisirtes Brandharz.* Der gelbe Beschlag, der sich zu Ende der Destillation des Bernsteins bildet, scheint der eben angeführte krystallinische Theil des brenzlichen Oels zu sein. Er ist von Vogel entdeckt worden, welcher ihn *flüchtiges Bernsteinharz* nannte. L. Gmelin, und nach ihm einige andere deutsche Schriftsteller nennen ihn *Bernsteincampher.* Man erhält denselben am sichersten rein auf die Weise, dass man den gelben Beschlag so rein als möglich herausnimmt und lange mit Wasser kocht, um alles Brandöl wegzuschaffen; darauf schmilzt man das Brandharz für sich, reibt es nach dem Erkalten zu Pulver, und zieht es mit Aether aus. Es bleibt dann als eine gelbe Masse zurück, welche zwischen $+ 80^0$ und $100^0$ schmilzt, und sich bei $+ 100^0$ ohne Zersetzung und ohne Rückstand sublimirt, indem es gelbe, glänzende Krystallschuppen bildet. In Wasser sinkt es unter, es klebt etwas zwischen den Zähnen, besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, welcher letztere jedoch, wenn es mit Brandöl verunreinigt ist, etwas davon auflöst; von kochendem Alkohol bedarf es 320 Theile, und beim Erkalten fällt ⅓ des aufgelösten wieder heraus. Es hat dieselbe Auflöslichkeit in Aether, sowohl in kaltem als kochendem. In warmem gereinigten Bernsteinöl löst es sich auf, und schiesst daraus beim Erkalten wieder an. In Lavendelöl ist es löslich, und wird daraus durch Alkohol gefällt. Auch von fetten Oelen wird es aufgelöst. In der Luft erhitzt, entzündet es sich bei $+ 100^0$ und brennt mit Flamme. Salpetersäure

verwandelt dasselbe in der Wärme in einen harzartigen Körper, und beim Erkalten schlägt sich aus der Säure eine körnige Substanz nieder. Von den Alkalien wird es nicht aufgelöst; indessen nimmt eine Auflösung von Kalihydrat in Alkohol etwas davon in der Wärme auf, was aber beim Erkalten wie ein Harz sich ausscheidet *).

*Künstlicher Moschus* wird gebildet, wenn man 3 Th. rauchende Salpetersäure tropfenweise zu 1 Th. unrectificirtem Bernsteinöl mischt. Das Oel verwandelt sich durch Zersezzung der Säure in ein saures Harz, welches man in reinem Wasser knetet, bis alle überschüssige Säure ausgewaschen ist. Es hat im Geruch einige Aehnlichkeit mit Moschus, ist braungelb, weich und zähe, röthet Lackmuspapier, ist in geringer Menge in Wasser, leichter in Alkohol löslich. Nach Setterberg enthält es wenigstens 3 Harze, wovon 2 in kochendem Terpenthinöl löslich sind. Das dritte bleibt ungelöst. Das eine der aufgelösten Harze scheidet sich beim Erkalten aus dem Oel ab, es beträgt nur wenig. Das andere wird durch Verdunstung des Oels erhalten. Es ist weich und bekommt beim Kneten einen seideartigen Glanz. Alle drei Harze bilden mit den Alkalien in Wasser lösliche Resinate von bitterem Geschmack. Eine Auflösung von 1 Th. dieses sogenannten künstlichen Moschus in 8 Th. Alkohol wird als Arzneimittel angewendet.

## Destillationsproducte von Pflanzensäuren und anderen Pflanzenstoffen, namentlich in Verbindung oder in Vermengung mit Salzbasen und anderen Reagentien.

Werden Pflanzenstoffe in Vermengung mit Salzbasen destillirt, so entstehen andere Zersetzungsproducte. Die Ursache hiervon ist: 1) dass sie von der Base unverändert zurück gehalten werden bei einer Temperatur, wobei sie in isolirtem Zustand zersetzt werden; 2) dass die Base, wenn sie eine der stärkeren ist, die Bildung von Kohlensäure disponirt, die sie gebunden zurückbehält; und 3) dass die Base,

*) Unter den Destillationsproducten des Bernsteins haben neuerlich Pelletier und Walter eine krystallisirende Substanz gefunden, die sie, nach vorläufigen Versuchen, für Idrialin halten.

wenn sie bei einer höheren Temperatur reducirbar ist, zur Erzeugung höher oxydirter Destillationsproducte beiträgt.

## *Essigsaure Salze.*

Wenn wasserfreie essigsaure Baryterde oder essigsaures Bleioxyd der Destillation unterworfen werden, so erhält man in der Vorlage eine eigenthümliche spirituöse Flüssigkeit, die in verschiedenen Zeiten die Namen Aether pyroaceticus, Spiritus pyroaceticus, Aceton, Mesitic-Alkohol und Essigalkohol erhalten hat. Diese Flüssigkeit ist schon längst bekannt gewesen, schon Becher und Baumé erwähnen ihrer. Sie wurde nachher von den Gebrüdern Derosne untersucht, dann von Chenevix, welcher ihre Analogie mit Alkohol bemerkte, sie daher Spiritus pyroaceticus nannte, und mit Säuren damit Aetherarten hervorzubringen versuchte. Später haben noch mehrere Chemiker Untersuchungen darüber angestellt, namentlich Trommsdorff, L. Gmelin, Macaire und Fr. Marcet, Matteucci, Dumas, und zuletzt Liebig und Kane. Liebig lehrte sie uns in reinem Zustand kennen und bestimmte ihre Zusammensetzung, Kane erwies bestimmter ihre Analogie mit Alkohol und machte uns mit ihren Metamorphosen bei Behandlung mit chemischen Reagentien bekannt.

*Essiggeist*, Essigalkohol, Aceton. Man erhält ihn durch Destillation mehrerer essigsaurer Salze. Am besten nimmt man dazu essigsaure Baryterde, die, nach Dumas, 18,3 Proc. Essiggeist gibt, und 72,2 Proc. kohlensaurer Baryterde, verunreinigt durch 1,2 Proc. Kohle, hinterlässt. Mit dem Essiggeist bekommt man 6,6 Proc. Wasser, und 1,7 Proc. gehen in Form von Gasen weg. Theoretisch betrachtet müsste man nur Essiggeist und kohlensauren Baryt erhalten; Wasser, Kohle und Gase entstehen in Folge einer anderen Zersetzungsweise der Essigsäure. Bei der Destillation von essigsaurem Bleioxyd wird die Menge der Nebenproducte noch grösser und es wird viel Bleioxyd zu Metall reducirt; indessen ist dieses Salz ein weniger theures Material und wird daher am meisten angewendet.

Neuerlich haben Liebig und Pelouze angegeben, dass concentrirte Essigsäure, in Dampfform durch ein mit gröblichem Kohlenpulver gefülltes und bis zum anfangenden Roth-

glühen erhitztes Rohr geleitet, welches sogar von Eisen sein kann, zerlegt wird in Kohlensäure, Wasser und Essiggeist, dessen Dämpfe man in einem mit Eis umgebenen Kühlrohr condensirt. Auf diese Weise soll aus einer gegebenen Quantität Essigsäure die grösste Menge von Essiggeist, und derselbe am wenigsten durch Nebenproducte verunreinigt, erhalten werden. Durch stärkere Hitze wird die Säure auf andere Art zerlegt.

Aber welche Methode man auch zur Bereitung des Essiggeists anwenden mag, so bekommt man ihn stets verunreinigt durch unzersetzte Essigsäure und durch ein oder mehrere Brandöle, unter denen eines ist, in welches der Essiggeist mit grosser Leichtigkeit verwandelt wird und welches ich weiter unten beschreiben werde. Von diesen Beimischungen muss er gereinigt werden. Im Allgemeinen muss bei der Bereitung des Essiggeists die Vorlage oder das Kühlrohr stark abgekühlt werden; denn sonst bleibt viel in dem gleichzeitig entwickelten Kohlensäuregas abgedunstet, für dessen Entweichung die Vorlage mit einem Tubulus versehen sein muss. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit ist farblos; es schwimmt darauf weniges, braunes Brandöl von unangenehmem Knoblauchgeruch; durch Filtration, durch ein nasses Filtrum wird es abgeschieden. Die Flüssigkeit enthält aber noch viel davon aufgelöst. Man vermischt sie daher mit frischem Baumöl, schüttelt sie damit wohl um, und lässt die Flüssigkeiten sich wieder scheiden. Das fette Oel nimmt das Brandöl auf und lässt den Essiggeist viel reiner riechend zurück. Um ihn von Essigsäure, von ein wenig aufgelöstem Oel und theilweise vom Wasser zu befreien, wird er im Wasserbade über Kalkhydrat destillirt, indem man die Destillation unterbricht, wenn ²/₃ der Flüssigkeit übergegangen sind. Er wird nun von Neuem mit fettem Oel geschüttelt und dann noch ein Mal destillirt, wobei man ein wenig Blutlaugenkohle zusetzen kann. — Liebig schreibt zur Abscheidung des Brandöls vor, man solle den Essiggeist mit seinem gleichen Volum Wasser vermischen, und ihn wieder davon abdestilliren, wobei das Brandöl auf dem Wasser in der Retorte zurückbleibt; diese Operation soll man so oft wiederholen, bis er zuletzt vom Wasser abdestillire, ohne darauf Brandöl zu hinterlassen. Der so weit gereinigte

Essiggeist ist nun wasserhaltig. Das Wasser wird durch Chlorcalcium abgeschieden, welches darin zerfliesst und den Essiggeist abscheidet, der in der Salzlösung unlöslich ist und auch seinerseits das Salz nicht auflöst. Damit aber alle Theile des Essiggeists von Wasser befreit werden, darf man nur so viel davon auf das Chlorcalcium giessen, dass noch ein Theil des letzteren aus der Flüssigkeit hervorragt; denn im entgegengesetzten Fall sinken die Chlorcalciumstücke hinunter in die wässrige Lösung und kommen dann nicht mehr mit dem von Wasser nur theilweise befreiten Essiggeist in Berührung. Nach mehrtägigem Stehen mit Chlorcalcium in einer verschlossenen Flasche wird der Essiggeist abgegossen und im Wasserbade über eine frische Portion Chlorcalcium destillirt.

Er ist eine farblose, dünne Flüssigkeit, von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch, verschieden sowohl von dem des Weingeists als dem des Aethers, der aber entfernt an den des essigsauren Aethyloxyds erinnert. Sein Geschmack ist eigenthümlich und brennend. Er hat 0,7921 spec. Gewicht bei $+ 18^0$. Sein Siedepunct ist $+ 55^0,6$. Sein Gas hat, nach Dumas, 2,006 spec. Gewicht. Er ist leicht entzündlich und verbrennt mit klarer, leuchtender Flamme. Durch die Luft wird er nicht verändert, er lässt sich in halb damit angefüllten Gefässen unverändert aufbewahren. Er ist nach allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Weingeist, Holzgeist und Aether. Die Alkalien verändern ihn nicht. Kalihydrat, in wasserhaltigem Essiggeist aufgelöst, scheidet ihn ab, indem es das Wasser aufnimmt. Von Säuren dagegen wird er nach mehreren, weiter unten näher anzugebenden Verhältnissen katalysirt. Er löst nur sehr wenige Salze auf. Nach der Analyse von Liebig besteht er aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 62,49 | 3 | 62,52 |
| Wasserstoff | 10,47 | 6 | 10,27 |
| Sauerstoff | 27,04 | 1 | 27,21. |

Atomgewicht = 366,753, das doppelte 733,506. Er besteht also aus $C^3H^6 + O$. Vom Weingeist unterscheidet er sich dadurch, dass er 1 Atom Kohlenstoff mehr, aber Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthält, vom Holzgeist dadurch, dass er 2 At. Kohlenstoff und 2 At. Was-

serstoff mehr als dieser enthält. In Gasform scheint er aus 2 Vol. Radical und aus 1 Vol. Sauerstoffgas, condensirt zu 2 Vol., zu bestehen, denn:

| | |
|---|---|
| 3 Vol. Kohlengas | = 2,5284 |
| 6 Vol. Wasserstoffgas | = 0,4128 |
| Condensirt zu 2 Vol. | = 2,9412 |
| 1 Vol. Sauerstoffgas | = 1,1026 |
| Condensirt zu 2 Vol. Essiggeist | = 4,0438, |

wovon die Hälfte 2,0219 nahe mit dem durch Wägung gefundenen spec. Gewicht übereinstimmt.

Nachdem wir nun die Zusammensetzung des Essiggeists kennen gelernt haben, ist seine Bildung aus Essigsäure leicht zu erklären. 1 Atom Essigsäure theilt sich nämlich gerade auf in 1 At. Essiggeist und 1 At. Kohlensäure; denn zieht man von

| | |
|---|---|
| 1 At. Essigsäure | $= 4C + 6H + 3O$ |
| ab 1 At. Kohlensäure | $= C \quad + 2O$ |
| so bleibt 1 At. Essiggeist | $= 3C + 6H + \ O$ *). |

Der Essiggeist ahmt bis zu einem gewissen Grade den Wein- und Holzgeist nach. Die Säuren katalysiren ihn ganz auf dieselbe Weise wie jene; von 2 At. Essiggeist $C^6H^{12}O^2$ geht 1 At. Wasser ab und es bildet sich ein ätherartiger Körper, der aus $C^6H^{10} + O$ besteht; die Katalyse geht aber mit grosser Leichtigkeit noch weiter, es werden 2 At. Sauerstoff mit 4 At. Wasserstoff abgeschieden und es bleiben $C^6H^8$. Diese Zersetzung ist es, welche vorzugsweise leicht stattfindet, und um nun sie auf dem ersten Grad zu fixiren

*) Diese Zersetzungsweise der Essigsäure zeigt sich besonders einfach bei der partiellen Zersetzung des essigsauren Bleioxyds. Erhitzt man das wasserfreie Salz, so schmilzt es bei einer gewissen Temperatur zu einem klaren Liquidum, welches in ein gleichförmiges Sieden geräth, was von der Entwickelung von Kohlensäure und Essiggeist bewirkt wird. Nach einiger Zeit erstarrt es plötzlich zu einer porösen, weissen Masse, welche anderthalb basisches essigsaures Bleioxyd ($\dot{P}b^3\bar{A}^2$) ist, das zu seiner weiteren Zersetzung eine höhere Temperatur erfordern würde. Es wird also 1/3 der Essigsäure vom neutralen Salz in Kohlensäure und Essiggeist zerlegt und das neutrale Salz dadurch in das basische verwandelt. W.

und das ätherartige Oxyd $C^8H^{10}O$ hervorzubringen, muss man besondere Umwege einschlagen.

Diese Producte der Katalyse, wiewohl von anderen Chemikern schon beobachtet, ohne jedoch ihrer Natur nach bestimmt worden zu sein, sind als von Kane entdeckt zu betrachten, welcher darüber eine ausführliche Arbeit begonnen hat, deren bis jetzt erhaltenen Resultate ich nun mittheilen werde. Kane hat für die von ihm beschriebenen neuen Verbindungen eine Nomenclatur aufgestellt, die ich hier zwar angeben, aber nicht annehmen werde. Zum Grundwort hat er den Namen Mesit genommen, welcher von Reichenbach einem Product der trocknen Destillation des Holzes gegeben worden ist (vergl. p. 516), welches er anfangs für Essiggeist hielt. Daraus wurde für den Essiggeist der Name *Mesitic-Alkohol* gebildet. Das Radical des ätherartigen Oxyds wurde *Mesityl*, und das letzte Katalysirungsproduct $C^6H^8$ *Mesitylène* genannt. Ob die Ableitung mehr oder weniger zulässig sei, kann gleichgültig sein, wenn ein Name nur kurz und in den Namen der Verbindungen leicht anwendbar ist; dies ist hier nicht der Fall. Gleichwie Dumas den Namen für den Aether des Holzgeists von *μεϑυ*, Wein, herleitete, schlage ich daher vor, den Namen für den Aether des Essiggeists von einem anderen griechischen Namen für Wein, nämlich von *οἶνον*, herzuleiten, und das Radical *Oenyl* und die Aetherart *Oenyloxyd* zu nennen. Kane's Mesitylène, welches für das Oenyloxyd ganz dasselbe ist, wie das Weinöl oder Aetherol für das Aethyloxyd, werden wir, um Gleichförmigkeit in die Benennungen gleichartiger Producte zu bringen, *Oenol* nennen.

*Oenyloxyd* (Mesityloxyd, Mesitylenhydrat). Es entseht bei der Behandlung von Essiggeist mit Schwefelsäure in so geringer Menge und so sehr vermischt mit einer überwiegenden Menge von anderen Producten, dass es auf diese Weise nicht mit Vortheil zu bereiten ist. Der beste, bis jetzt bekannte Weg zur Hervorbringung dieser Aetherart besteht darin, dass man den Essiggeist mit Salzsäure zu Oenylchlorür katalysirt und aus diesem dann durch Alkali Oenyloxyd abscheidet, nach folgender Operationsweise: In reinen wasserfreien Essiggeist wird ein Strom von Salzsäuregas geleitet; es wird mit grosser Heftigkeit absorbirt,

und es wird in so grosser Menge erfordert, um einige Unzen Essiggeist vollständig zu katalysiren, dass ein mehrere Tage lang dauerndes Einleiten von Salzsäuregas nöthig sein kann. Man bekommt dann eine dicke, dunkelbraune Flüssigkeit, die raucht, nach Salzsäure riecht und ein sehr unreines Oenylchlorür ist. Man entfernt die meiste Salzsäure durch Waschen mit kaltem Wasser, was so rasch wie möglich geschehen muss, löst alsdann das Chlorür in Alkohol, erwärmt die Flüssigkeit gelinde, und mischt dann soviel von einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol hinzu, dass die Flüssigkeit alkalisch wird. Unter Bildung von Chlorkalium wird nun das Chlorür in Oenyloxyd zersetzt. Durch Zumischung des 6 bis 8fachen Volumens Wasser wird das Oenyloxyd gefällt, während die fremden Substanzen in Verbindung mit dem Kali in der Lösung zurückbleiben. Das gefällte Oenyloxyd wird durch Waschen mit Wasser von der Alkoholflüssigkeit befreit, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Dabei geht zuerst ein wenig Essiggeist über, der für sich aufgefangen wird; wenn der Siedepunct bis auf + 120° gestiegen ist, wird die Vorlage gewechselt und die Destillation so lange fortgesetzt, als der Siedepunct unverändert bleibt; sobald er sich erhöht, wird die Operation unterbrochen, weil nun eine Portion von dem weniger flüchtigen Oenol zurückgeblieben ist, welches durch die Einwirkung des Wassers auf das Oenylchlorür erzeugt wird.

So dargestellt, hat das Oenyloxyd folgende Eigenschaften: Es ist eine klare, farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruch, etwas an den des Pfeffermünzöls erinnernd. Es siedet bei + 120° und destillirt unverändert über. Es ist entzündbar und verbrennt mit klarer, leuchtender Flamme. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser. Seine übrigen Eigenschaften sind noch nicht untersucht. Nach der Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,60 | 6 | 73,88 |
| Wasserstoff | 10,59 | 10 | 10,05 |
| Sauerstoff | 15,81 | 1 | 16,07 |

Atomgewicht 621,026 = $C^6H^{10} + O$. Sein Radical, das Oenyl, unterscheidet sich vom Aethyl darin, dass es 2 Atome Kohlenstoff mehr enthält, als dieses. Das Oenyloxyd enthält

daher ebenfalls, bei gleichem Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt, 2 Atome Kohlenstoff mehr als das Aethyloxyd. Es ist ausserdem isomerisch mit dem unter dem Namen Metaceton weiter unten beschriebenen, flüchtigen, ätherartigen Körper, der bei der Destillation von Harz mit Kalk erhalten wird, der aber flüchtiger ist und schon bei + 84° siedet.

Das Oenyloxyd verbindet sich mit Säuren; allein, so viel bis jetzt die Versuche gezeigt haben, scheint es nicht die Eigenschaft zu haben, die Säuren zu neutralisiren. Ihre Sättigungscapacität wird nicht davon verändert, sie verbinden sich mit Basen, ohne dass das Oenyloxyd von überschüssiger Base ausgetrieben wird, und bilden so Salze, sehr verschieden von denen, welche die Säure für sich allein bildet, es ahmt also die Verbindung nach, welche von dem Aethyloxyd mit der Phosphorsäure gebildet wird. Mit den Salzbildern dagegen gibt das Oenyloxyd eigene Aetherarten, wovon zwei untersucht sind.

*Oenylchlorür*, Mesitylchlorür, auf die eben angegebene Weise bereitet, ist eine braune, ölige Flüssigkeit, die nach dem Waschen mit Wasser und gelinder Digestion mit Bleioxyd völlig neutral und durch Chlorcalcium wasserfrei erhalten werden kann. Von den fremden Materien lässt sie sich aber nicht durch Destillation reinigen, weil sie dadurch grossentheils zersetzt und in Salzsäure und Oenol verwandelt wird, in welche sie sich auch bei der Aufbewahrung, sowohl in wasserfreier Form als unter Wasser, allmälig zersetzt. Damit sie sich erhalte, scheint es nothwendig, dass sie von einer salzsäurehaltigen Flüssigkeit umgeben sei, ähnlich wie das Wasserstoffsuperoxyd durch Säuren conservirt wird, daher auch die Zersetzung rasch fortschreitet, bis die Flüssigkeit in einem gewissen Grade stark sauer geworden ist. Auf folgende Art wurde es von Kane rein erhalten: der Essiggeist wird in ein Gefäss gegossen, welches in Eiswasser steht, und nach und nach Phosphorsuperchlorid, $P Cl^5$, hinzugefügt; war der Essiggeist nicht vollkommen wasserfrei, so entsteht eine heftige Einwirkung, es bilden sich Phosphorsäure und Salzsäure auf Kosten des Wassers, die Salzsäure katalysirt den Essiggeist und erzeugt Oenylchlorür, während die Phosphorsäure das Wasser aufnimmt. Nach beendigter Einwirkung wird noch ein wenig

Superchlorid hinzugegeben und dann einige Tropfen Wasser, worauf neue Reaction eintritt, und hiermit wird fortgefahren, bis doppelt so viel Superchlorid als Essiggeist angewendet worden ist. Zu dem wieder völlig erkalteten Gemisch wird das 3 bis 4fache Volum Wassers gemischt, welches das Oenylchlorür ausfällt in Form eines schweren, schwach gelblichen, öligen Liquidums, welches schnell mit Wasser abgewaschen und dann über Chlorcalcium, welches darin unlöslich ist, getrocknet wird. Es ist nun so rein, als es zu erhalten ist, denn durch Destillation kann es nicht weiter gereinigt werden. Seine Eigenschaften sind von Kane nicht angegeben worden. Er fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,27 | 6 | 47,66 |
| Wasserstoff | 6,67 | 10 | 6,49 |
| Chlor | 45,88 | 2 | 45,05 |

Atomgewicht 963,68 = $C^6 H^{10} + Cl$. Seine Zersetzung bei der Destillation in $HCl$ und $C^6 H^8$ (Oenol) ist also leicht begreiflich. — Das Oenylchlorür ist zuerst von Cheuevix hervorgebracht worden, der es jedoch nicht näher studirte.

*Oenyljodür* (Mesityljodür), wird auf die Weise bereitet, dass man auf Jod in einem unten zugeschmolzenen Glasrohr das doppelte Volumen Essiggeist giesst und ein hinreichend grosses Stück Phosphor hinzugibt. Die Masse erwärmt sich gelinde, und nachdem alle wechselseitige Wirkung beendigt ist, schüttelt man das Liquidum mit Wasser, welches das Jodür in Gestalt einer farblosen, öligen Flüssigkeit, deren Eigenschaften nicht weiter beschrieben sind, abscheidet. Auch diese Verbindung hat keine grosse Beständigkeit, sondern zersetzt sich in Jod, Jodwasserstoffsäure, Oenol und Kohle. Dabei möchte jedoch auch die zersetzende Wirkung der Luft auf die Jodwasserstoffsäure Antheil haben.

*Schwefeloenyl* glaubt Kane hervorgebracht zu haben durch Destillation einer Auflösung von Oenylchlorür in Alkohol mit Kalium-Sulfhydrat, wodurch er ein gelbes, leichtes, aus Oenyloxyd, Oenylchlorür und einem übelriechenden Körper gemischtes Destillat bekam, welches nachher Schwefel absetzte. — So wahrscheinlich die Existenz eines Schwefeloenyls ist, so müsste doch bei seiner Bereitung nur Schwefel-

kalium KS angewendet, und Oenylchlorür nicht in Weingeist, sondern in Essiggeist aufgelöst werden, weil sonst eine Einmischung von Schwefelaethyl zu befürchten ist.

*Verbindungen des Oenyloxyds mit Säuren.* Von diesen sind bis jetzt nur die mit Schwefelsäure und mit den Säuren des Phosphors untersucht, woraus sich vielleicht keine Schlüsse auf sein Verhalten in den Verbindungen mit Säuren von zusammengesetztem Radical, die noch nicht untersucht worden sind, entnehmen lassen. Ich habe erwähnt, dass sich das Oenyloxyd mit den Säuren vereinigt, ohne sie zu neutralisiren und ohne ihre Sättigungscapacität zu ändern; aber ihre Eigenschaften als Säuren verändert es sehr bedeutend.

*Oenyloxyd mit Schwefelsäure.* Wenn Schwefelsäure den Essiggeist katalysirt, so entsteht zwar Oenyloxyd, aber es vereinigt sich mit der Schwefelsäure zu einem sauren Körper, der das Oenyloxyd nicht wieder frei werden lässt, ohne es weiter zu katalysiren, und hierauf gründet sich die Unanwendbarkeit dieser Säure zur Hervorbringung von freiem Oenyloxyd. Je nach der angewandten Menge von Schwefelsäure, bekommt man die Säure in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Oenyloxyd verbunden, von denen die eine aus 1 At. Oenyloxyd und 1 At. Schwefelsäure besteht und 1 At. Basis sättigt, und die andere aus 1 At. Oenyloxyd und 2 At. Schwefelsäure, und die 2 At. Basis sättigt, wodurch zwei Reihen von einander ähnlichen Salzen entspringen, die sich in der Zusammensetzung nur durch die ungleiche Proportion von organischem Oxyd unterscheiden. Die erstere Verbindung werden wir *Oenyloxyd-Schwefelsäure* (Kane's Sulfomethylic-Acid), die andere *Oenyloxyd-Doppelschwefelsäure* (Kane's Persulfomethylic-Acid) nennen.

Die Darstellungsweise dieser Säuren besteht darin, dass man, für die Oenyloxydschwefelsäure, den Essigalkohol allmälig in kleinen Antheilen mit seinem halben Volum concentrirter Schwefelsäure durch sorgfältiges Schütteln innig vermischt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, und dann, nach dem gewöhnlichen Verfahren, mit kohlensaurem Kalk, Baryt oder Bleioxyd sättigt. Um dagegen die andere Säure zu bekommen, muss man doppelt so viel concentrirte Schwefelsäure als Essiggeist anwenden, wobei noch immer eine kleine

Einmischung der ersten zu befürchten ist, da diese auf den stärksten Verwandtschaften zu beruhen scheint und sich vorzugsweise bildet. Durch genaue Zersetzung der aufgelösten Barytsalze vermittelst Schwefelsäure, bekommt man die Säuren in aufgelöster Form; aber unverbunden mit Basen scheinen sie nicht von grosser Beständigkeit zu sein. Kane hat nicht versucht, sie im leeren Raum über Schwefelsäure zu concentriren, er that es durch Abdampfen in der Wärme, wo denn sogleich der Geruch nach Oenyloxyd bemerkbar wird, die Flüssigkeit freie Schwefelsäure enthält und beim weiteren Verdunsten sich schwärzt.

*Oenyloxyd-schwefelsaurer Kalk*, ${}^{6}_{10}\dot{O}e + \dot{C}a\ddot{S}$, ist das einzige Salz dieser Säure, welches bis jetzt untersucht ist. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten einer in der Wärme stark concentrirten Lösung zu einer Masse von feinen Krystallen, die 7,2 Proc. oder 1 Atom Wasser enthalten, welches sich in der Wärme austreiben lässt. Wird das trockne Salz mit Salpetersäure übergossen, so zersetzt es sich mit explosiver Heftigkeit. Nach der Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kalkerde | 23,7 | 1 | 24,1 |
| Schwefelsäure | 33,3 | 1 | 33,8 |
| Kohlenstoff | 30,3 | 6 | 31,0 |
| Wasserstoff | 4,4 | 10 | 4,2 |
| Sauerstoff | 8,3 | 1 | 6,9 |

$= \dot{C}a\ddot{S} + C^6H^{10}O$. Atomgewicht = 1478,21.

*Oenyloxyd-doppelschwefelsaurer Kalk*, ${}^{6}_{10}\dot{O}e + 2\dot{C}a\ddot{S}$, bildet eine zerfliessliche, körnige Masse, worin sich kleine, feine Krystalle unterscheiden lassen. Es enthält ebenfalls 1 At. in der Wärme austreibbares Wasser. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Schwefelsaurem Kalk | 70,50 | 2 | 70,20 |
| Kohlenstoff | 18,52 | 6 | 18,76 |
| Wasserstoff | 3,33 | 10 | 3,06 |
| Sauerstoff | 7,65 | 1 | 8,16 |

$= 2\dot{C}a\ddot{S} + C^6H^{10}O$. Atomgewicht = 2335,394.

*Das Barytsalz*, ${}^{6}_{10}\dot{O}e + 2\dot{B}a\ddot{S}$, krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Es gab 78,4 Proc. schwefelsauren

sauren Baryt, dessen Menge, in der Voraussetzung, dass das Salz 3,3 Proc. oder 1 At. Wasser enthalte, zu 80,0 Proc. hätte ausfallen müssen. Es ist also wahrscheinlich mit dem Barytsalz der vorhergehenden Säure gemengt gewesen.

Andere Salze von diesen Säuren sind nicht untersucht. Die drei hier angeführten haben das gemeinschaftlich, dass sie sich beim Erhitzen entzünden und mit Flamme verbrennen, unter Zurücklassung eines neutralen Erdsalzes.

*Oenyloxyd mit Säuren des Phosphors.* Kane glaubt oenylphosphorsaure und oenyluntorphosphorigsaure Salze hervorgebracht zu haben; allein ihre Natur scheint noch einer genaueren Untersuchung zu bedürfen.

*Oenylphosphorsaures Natron* soll entstehen, wenn glasige Phosphorsäure in Essiggeist aufgelöst wird, was unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Bei nachheriger Sättigung dieser Flüssigkeit mit Natron wird eine geringe Menge eines Salzes erhalten, welches Kane für oenylphosphorsaures Natron hält, ohne aber anzugeben, wie es sich von dem zugleich gebildeten phosphorsauren Natron unterscheidet. Es krystallisirt in schönen rhomboïdalen Tafeln, verwittert in der Luft, ohne zu zerfallen, und schmilzt in der Wärme in seinem Krystallwasser, wovon es nachher 22,2 Proc. verliert, mit Hinterlassung eines trocknen weissen Salzes, welches nach dem Glühen 48,8 Proc. phosphorsaures Natron gibt. Den Glühverlust nimmt Kane für Essiggeist. Hiernach stellt er für das Salz folgende Zusammensetzung auf:

| | Berechnet. |
|---|---|
| 1 At. phosphorsaures Natron | 49,7 |
| 1 At. Essiggeist | 28,4 |
| 5 At. Wasser | 21,9 |
| | 100,0 |

was mit dem Versuch gut übereinstimmt; da aber das Oenyloxyd die Sättigungscapacität der Säuren nicht verändert, so ist es klar, dass das phosphorsaure Natron in diesem Salz dieselbe grössere Verwandtschaft zu 1 At. Wasser behält, wie in dem gewöhnlichen bphosphorsauren Natron (Bd. IV. p. 156), und das Salz besteht also aus $\frac{6}{10}\dot{O}e + \dot{N}a^2\ddot{\ddot{P}} + 6\dot{H}$, was auch mit der Analyse stimmt.

*Oenyloxyd-unterphosphorige Säure.* Wenn Essiggeist

mit Jod und Phosphor destillirt wird, ganz so wie bei der Bereitung von Aethyljodür mit Weingeist (p. 281), so entwickelt sich Jodwasserstoffsäure in grosser Menge und in die Vorlage geht ein unreines Oenyljodür über, welches sich eben so wenig reinigen lässt, wie das mit Salzsäure hervorgebrachte Chlorür; aber in der Retorte bleibt, sofern Phosphor im Ueberschuss angewandt war, eine dicke farblose Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer aus langen Krystalnadeln verwebten, asbestartigen Masse erstarrt. Darunter liegen goldglänzende Krystallschuppen von einem weiter unten zu erwähnenden Körper. Jene Krystalle sind nun die neue Säure, vermuthlich in wasserhaltigem Zustand. Versuche über diese Säure in ihrem freien Zustand sind nicht angestellt worden.

*Oenylunterphosphorigsaurer Baryt.* Bei Auflösung der Säure in Wasser bleibt der gelbe Körper ungelöst und wird abfiltrirt. Die Auflösung ist klar und farblos. Man mischt allmälig Baryterde hinzu, und wenn die Säure gesättigt zu sein anfängt, fällt ein Theil des gebildeten Salzes heraus. Nach der völligen Sättigung bleibt noch viel Salz in der Lösung, man verdunstet sie bis zu einem sehr geringen Volum und vermischt sie mit siedendheissem, etwas wasserhaltigem Alkohol; es bleibt dann das neue Salz ungelöst, während Jodkalium, herrührend von der in der Flüssigkeit in der Retorte zurückgehaltenen Jodwasserstoffsäure, aufgelöst wird; um davon die letzte Spur auszuziehen, wird das Salz noch einige Mal mit siedendem Alkohol behandelt. Wenn es völlig davon befreit ist, wird es durch Salpetersäure nicht mehr gebräunt.

Das erhaltene Barytsalz ist ein krystallinisches Pulver, nicht unähnlich der Särke, und vollkommen neutral. Erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit einer phosphorischen Flamme, nach deren Verlöschen der Rückstand schwarz ist, sich aber weiss brennen lässt. Das Salz ist in Wasser löslich, aber die Auflösung geht so äusserst langsam von statten, dass es wie unlöslich aussieht. Von Salpetersäure wird es mit grosser Heftigkeit oxydirt. Zur Bestimmung seiner Zusammensetzung wurde es durch diese Säure oxydirt, bis es bei dem nachherigen Trocknen und Erhitzen vollkommen weiss blieb; es gab 74,3 bis 75,27 Proc. sauren phosphor-

sauren Baryt, aus welchem durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung mit Schwefelsäure 43,8 bis 44 Proc. schwefelsaure Baryterde erhalten wurden. Durch Verbrennungsversuche wurden 19,5 bis 20,4 Kohlenstoff und 3,65 bis 4,0 Proc. Wasserstoff erhalten. Ohne die Quantität des Phosphorgehalts besonders bestimmt zu haben, berechnet hiernach Kane die Zusammensetzung des Salzes zu $\dot{Ba}\dot{P} + C^6H^{10}O + \dot{H}$, was in 100 Th. gibt:

| | |
|---|---|
| Phosphor | 17,972 |
| Baryt | 43,840 |
| Kohlenstoff | 21,013 |
| Wasserstoff | 3,430 |
| Sauerstoff | 13,745. |

Wie gut auch diese Zahlen zu den durch die Analysen bestimmten Quantitäten passen, so werden sie doch durch einen Umstand bestritten, der leicht der Aufmerksamkeit entgeht, nämlich durch die Quantität des phosphorsauren Barytsalzes, welches nach der Oxydation mit Salpetersäure zurückbleibt, woraus sich, nachdem sein Barytgehalt bekannt ist, ebenfalls der Phosphorgehalt berechnen lässt; da gibt das Salz, welches den grössten Rückstand lieferte, nicht mehr als 13,76 Procent vom Gewicht des Salzes an Phosphor. Enthielte das Salz 2 At. Phosphor auf 1 At. Baryterde, so würde der Rückstand nach der Oxydation mit Salpetersäure 84,723 Proc. wiegen. Hieraus ist es klar, dass die Zusammensetzung dieses Salzes nicht so ist, wie sie diese Rechnung gibt. 1 At. Phosphor wiegt fast gleich viel wie 2 At. Sauerstoff. Dadurch würde die Berechnung eben so gut mit der Formel $\dot{Ba}^2\ddot{P} + 2C^6H^{10}O + \dot{H}$ stimmen; dass dies aber auch nicht die rechte Zusammensetzung ist, erweist sich ebenfalls aus dem Rückstand nach der Oxydation mit Salpetersäure, der dann zu gross ist und anzeigt, dass hier mehr Phosphor ist. Am wahrscheinlichsten noch ist die Vermuthung, dass hier zwei verschiedene Oxydationsstufen des Phosphors mit Oenyloxyd verbunden sind, also ein Gemenge von zwei schwerlöslichen Barytsalzen gegeben haben. In jeder Hinsicht ist die Zusammensetzung dieses sauren Körpers als unbekennt zu betrachten; zu ihrer Ermittelung sind neue Versuche erforderlich.

*Oenol*, Kane's Mesitylène, entsteht, wenn Essiggeist mit Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Bei der Vermischung entsteht starke Wärme, wenn der Alkohol wasserfrei ist, die Masse wird braun und nach schwefliger Säure riechend. Hierbei bildet sich, ausser dem Oenol, Oenylexyd, welches sich mit der Säure verbindet, und eine noch nicht näher untersuchte wachsartige Materie; durch Wasser können sie abgeschieden werden. Allein das so erhaltene Oenol lässt sich wohl schwerlich von den ihm beigemischten Substanzen trennen. Am besten ist es daher, 2 Volumtheile Essiggeist mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure zu vermischen und bei einer sehr sorgfältig geleiteten Hitze zu destilliren, weil die Masse sonst schäumt und übergeht. Wenn der grösste Theil derselben überdestillirt ist, hat man in der Vorlage eine mit schwefliger Säure gesättigte wässrige Flüssigkeit, auf der ein gelbes Oel schwimmt, der Menge nach ungefähr ¼ vom Volumen des angewandten Essiggeistes. Dies ist das Oenol. Auch dieses ist schon von Chenevix bei seinen Untersuchungen über den Essiggeist hervorgebracht, aber damals nicht näher untersucht worden.

Nachdem man das Oenol vom Wasser geschieden hat, wird es zuerst durch Waschen mit schwach kalihaltigem und darauf mit reinem Wasser von der schwefligen Säure befreit, hierauf so lange im Wasserbad erhitzt, als noch Wasser oder Essiggeist davon abdunsten, und endlich im Sandbad destillirt, so lange der Siedepunct nicht + 136° übersteigt. Zuletzt bleibt die wachsartige Substanz in der Retorte zurück. Das Destillat wird nachher noch 24 Stunden lang mit Chlorcalcium getrocknet, davon abgegossen und nochmals destillirt; es ist nun rein.

Das Oenol ist farblos, es hat einen eigenen charakteristischen, Knoblauch ähnlichen Geruch, es ist leichter als Wasser, siedet bei + 135°,6, ist entzündbar und verbrennt mit einer klaren, aber rusenden Flamme. Alkalien sind ohne Wirkung darauf. Salpetersäure verwandelt es in einen weiter unten zu beschreibenden, eigenen neuen Körper, und Chlor entzieht ihm Wasserstoff und verwandelt es in ein Chlorür von einem weniger wasserstoffhaltigen Radical. Nach der Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 90,14 | 6 | 90,19 |
| Wasserstoff | 10,39 | 8 | 9,81 |

Atomgewicht = 533,506 = $C^6H^8$. Jedoch ist zu bemerken, dass dieses Atomgewicht aus der Betrachtung folgt, dass dieser Körper durch Abzug von 1 At. Wasser von 1 At. Oenyloxyd entstehe, $C^6H^{10}O - H^2O = C^6H^8$; nimmt man aber an, er entstehe direct von 1 Atom Essiggeist durch Wegnahme von 1 Atom Wasser, $C^3H^6O - H^2O$, so bleibt $C^3H^4$; sein Atomgewicht ist dann nur halb so gross, oder 266,753.

*Zersetzung des Oenols durch Chlorgas.* Chlorgas, durch Oenol geleitet, wird davon unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Salzsäure absorbirt, an dem Rande zeigen sich zuletzt Krystalle, und nach beendigter Einwirkung des Chlors hat sich ein Gewebe von Krystallnadeln gebildet, welche eine kleine Menge Oenol umschliessen und vor der weiteren Einwirkung des Gases schützen. Die neue Verbindung wird bis zur Sättigung in siedendem Aether gelöst, woraus sie beim Erkalten anschiesst und das Oenol aufgelöst zurücklässt. Zur Abscheidung der letzten Spuren muss diese Krystallisation mehrere Male wiederholt werden. Nach Kane's Vorschrift soll man die Krystalle jedesmal durch Pressen zwischen Löschpapier, und nicht durch Aussetzen an die Luft trocknen. Diese Krystalle bilden farblose, vierseitige Prismen, sehr ähnlich den Krystallen des zweifach-schwefelsauren Chinins. Sie sind unverändert sublimirbar, erfordern aber dazu eine sehr hohe Temperatur. In Wasser sind sie unlöslich. Von Alkalien werden sie nicht verändert, sie können in Ammoniakgas sublimirt werden. Selbst in Alkohol gelöstes Kalihydrat wirkt nicht auf ihre Zusammensetzung. Nach der Analyse bestehen sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,15 | 6 | 48,867 |
| Wasserstoff | 4,34 | 6 | 3,988 |
| Chlor (Verlust) | 46,51 | 2 | 47,155 |

Atomgewicht = 938,721 = $C^6H^6 + Cl$.

Ihre Bildung ist leicht erklärbar. Von $C^6H^8$ nimmt das Chlor 2 At. Wasserstoff weg, und es treten 2 At. Chlor mit dem übrig bleibenden $C^6H^6$ in Verbindung. Dieses Ra-



dical nennt Kane *Pteleyl*, von πτελεη, Ulme, weil das Humin, welches Thomson Ulmin nennt, darum weil er den Absatz in Ulmenrinde-Extract mit Humin für identisch hält, den Sauerstoff mit einer gleichen Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen verbunden enthält. Die Chlorverbindung hat daher den Namen *Pteleylchlorür* bekommen.

Die gelben glänzenden Schuppen, die bei der Destillation von Essiggeist mit Jod und Phosphor entstehen und zurückbleiben, wenn die phosphorhaltige Säure in der Retorte in Wasser gelöst wird, hält Kane für das *Pteleyl-Jodür*, $C^6H^6+I$. Nach dem Auswaschen bildet dieser Körper ein gelbes Pulver. Bei einer dem Glühen nahen Hitze sublimirt er sich in goldglänzenden Schuppen. Er ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, woraus er in goldglänzenden Schuppen krystallisirt, die beim Trocknen ihren Glanz verlieren. In Dampfform durch ein glühendes Glasrohr geleitet, wird er zersetzt, auf der innern Seite des Rohrs setzt sich Kohle ab und es entwickeln sich Jod und ein wenig Jodwasserstoffsäure. Dieses Verhalten scheint mit der vermutheten Zusammensetzung nicht vereinbar zu sein, nach welcher der Körper 3 Mal so viel Wasserstoff enthält, als zur Verwandlung des ganzen Jodgehalts in Wasserstoffsäure erforderlich ist.

*Producte vom Essiggeist durch oxydirende Reagentien.* Essiggeist mit *Schwefelsäure und Braunstein*, gibt ganz dieselben Producte, wie Schwefelsäure ohne das Superoxyd, welches unverändert zurückbleibt.

*Salpetersäure* dagegen veranlasst die Bildung interessanter Producte. Die verdünnte Säure wirkt nicht auf den Essiggeist, der sich unverändert davon abdestilliren lässt. Die concentrirte Säure aber wirkt um so heftiger, und versucht man sie mit einander zu destilliren, so erfolgt bald eine gewaltsame Explosion, die das Gefäss zertrümmert. Diese heftige Einwirkung lässt sich indessen leicht mäsigen. Man vermischt 2 Th. Essiggeist mit 1 Th. starker Salpetersäure in einem Glaskolben, und erwärmt bis zu eintretender Wechselwirkung, worauf man den Kolben in kaltes Wasser senkt und darin so lange lässt, bis die Einwirkung aufgehört hat, darauf wieder erwärmt, bis sie wieder eintritt, wieder abkühlt, und so eine Zeit lang abwechselnd fortfährt, worauf

e saure Flüssigkeit mit dem 5 bis 6fachen Volum Wassers erdünnt wird. Sie setzt dann einen blassgelben, schweren, artigen Körper ab, der mit Wasser von aller Säure wohl efreit, und dann zur Entfernung des Wassers mit Chloralcium zusammengestellt wird. Bei dieser Operation bilden ich zwei Producte, ein dünnflüssiges, und ein dick- und chwerflüssiges. Je weiter die Einwirkung fortgeschritten st, um so mehr bildet sich von dem letzteren. Es ist keine Iethode bekannt, um sie von einander zu trennen.

*Die dünnere Flüssigkeit* wird, mit sehr wenig von der ickeren vermischt, erhalten, wenn die Einwirkung der Salletersäure auf den Essiggeist nicht zu lange fortgesetzt wird; ganz frei davon kann sie nicht erhalten werden. Sie hat inen durchdringenden, süsslichen Geruch und einen süssichen, aromatischen Geschmack. Im Wasserbad erwärmt, lunstet sie nicht ab; versucht man aber, selbst in offenen Gefässen, sie zum Sieden zu bringen, so brennt sie mit einer Explosion ab, welche das Gefäss zerschlägt, dessen Stücke man nachher mit Kohle überzogen findet, und unter Erzeugung eines dicken, weissen und rothen, nach salpetriger Säure riechenden Rauchs. Sie kann also nicht destillirt werden. Ein in diese Flüssigkeit getauchtes Papier brennt beim Trocknen durch gelinde Erwärmung wie ein, mit der Lösung eines salpetersauren Salzes getränktes und wieder getrocknetes Papier ab. In Wasser sinkt sie unter. Sie wird dadurch allmälig zersetzt, aber die dabei entstehenden Producte sind noch nicht untersucht. Von Alkalien wird sie sogleich mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst. Ihr Verhalten zu Alkohol und Aether ist nicht angegeben.

Ihre Analyse ist grossen Schwierigkeiten unterworfen und gibt überdem unsichere Resultate wegen der Einmischung der schwereren Flüssigkeit. Bei einem Versuch bekam Kane 50,43 Proc. Kohlenstoff und 4,35 Wasserstoff, bei einem anderen 44,57 Kohlenstoff und 4,02 Wasserstoff. Diese verhalten sich dann $= 6C:6{,}64H$ und $= 6C:6{,}34H$, woraus Kane schliesst, das Verhältniss könne $= 6C:6H$ genommen werden, da die schwerere Flüssigkeit $C^6H^8$ enthält, wodurch also der Wasserstoffgehalt höher ausfallen muss. Der Stickstoffgehalt oder dessen Säurestufe wurde nicht be-

stimmt, wiewohl es vielleicht durch Auflösung in Alkali, wodurch sich ein salpetersaures oder salpetrigsaures Salz gebildet hätte, möglich gewesen wäre. Aus jenen Zahlen berechnet Kane die mögliche Zusammensetzuug der Verbindung zu $C^6H^6O + \ddot{\ddot{N}}$, was 42,8 Proc. Kohlenstoff und 3,5 Wasserstoff voraussetzt, und nennt sie *salpetrigsaures Pteleyloxyd.* Seine Bildung ist leicht erklärbar, der Essiggeist wird von der Salpetersäure zu Oenyloxyd $= C^6H^{10}O$ katalysirt, 4 At. Wasserstoff werden oxydirt auf Kosten von 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure, wobei $C^6H^6O$ bleibt, und von der Salpetersäure $\ddot{\ddot{N}}$, welche sich mit dem so entstandenen organischen Oxyd vereinigt.

*Die schwerere Flüssigkeit* ist nach der angegebenen Methode nicht rein und frei von der vorhergehenden zu erhalten; sie bildet sich aber äusserst leicht rein aus Oenol, wenn man es so lange mit Salpetersäure kocht, als man noch eine Zersetzung der Säure vor sich gehen sieht. Man findet daraus, dass ihre Bildung bei Einwirkung der Salpetersäure auf Essiggeist darauf beruht, dass die Säure zuerst den Essiggeist zu Oenol und Wasser katalysirt und hierauf das Oenol oxydirt, so dass die gemeinschaftliche Erzeugung beider Verbindungen aus Essiggeist und Salpetersäure auf der zweifachen Katalyse beruht, die der erstere durch die Säure erleidet.

Wenn die Salpetersäure bei fortgesetztem Kochen mit dem Oenol kein Stickoxydgas mehr entwickelt, wird sie abgegossen, der Rückstand mit Wasser gut abgewaschen und dann in Berührung mit Chlorcalcium getrocknet. Die so erhaltene Substanz hat folgende Eigenschaften: Sie ist ein rothgelbes, schweres, dickes und schwer fliessendes Liquidum von einem durchdringenden, süsslichen Geruch. In Wasser ist es etwas löslich, von Alkalien wird es mit brauner Farbe gelöst. Es absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in eine braune, harzähnliche Masse, die in Wasser löslich ist, woraus man nachher durch vorsichtige Verdunstung Krystalle von einem Ammoniaksalz erhalten kann. Die Lösung dieses Salzes fällt salpetersaures Silber mit gelber Farbe, der Niederschlag wird aber allmälig grau, und durch den geringsten Zusatz von freiem Alkali wird er au-

genblicklich reducirt. Durch die Analyse wurde dieser neue Körper auf folgende Art zusammengesetzt gefunden:

| | Gefunden. | | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 65,95 | 63,70 | 6 | 64,8 |
| Wasserstoff | 7,00 | 7,22 | 8 | 7,0 |
| Sauerstoff | 27,05 | 29,08 | 2 | 28,2 |

Atomgewicht 633,506 = $C^6 H^8 O^2$. Kane betrachtet ihn als $C^6 H^6 O + \dot{H}$ und nennt ihn daher *Mesitic-Aldehyd*, weil er sich in der Zusammensetzung zum Pteleyloxyd verhält, wie Essigaldehyd zur unteracetyligen Säure. Wenn diese Ansicht richtig ist, könnte man ihn *Pteleylaldehyd* nennen. Von einer anderen Seite kann er ganz einfach als ein Oxyd vom Oenol betrachtet werden, und ist dann entweder $C^6 H^8 + 2 O$, oder $C^3 H^4 + O$, je nachdem 1 At. Oenol 6 oder 3 At. Kohlenstoff enthält. Diese Fragen werden wahrscheinlich entschieden durch Untersuchung seiner Verbindungen mit Salzbasen.

*Essiggeist mit Chlor.* Wird Essiggeist auf dieselbe Weise und unter denselben Vorsichtsmasregeln, wie bei der Zersetzung des Weingeists durch Chlor angegeben wurde (p. 333) mit Chlor behandelt, so wird es unter starker Entwickelung von Salzsäuregas in einen ölartigen Körper verwandelt, der zuerst von Macaire und Fr. Marcet beschrieben und nachher von Liebig untersucht, und dessen Zusammensetzung zuletzt von Kane bestimmt worden ist. Nach dem Erhitzen im Wasserbad zur Austreibung der Salzsäure und nach dem Trocknen über Chlorcalcium hat dieser Körper folgende Eigenschaften: Er ist ein farbloses, schweres, ölartiges Liquidum, von einem äusserst reizenden, mehrere Tage lang anhaltenden, die Augen zum Thränen reizenden Geruch; auf der Haut erzeugt es Blasen wie Canthariden, aber mit viel schwerer heilenden Wunden als die letzteren. Sein Siedepunct ist ungefähr $+ 126^\circ,5$; beim Kochen wird es aber partiell zersetzt, indem es Salzsäure entwickelt, braun und undurchsichtig wird. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 28,78 | 6 | 28,86 |
| Wasserstoff | 3,00 | 8 | 3,13 |
| Sauerstoff | 11,69 | 2 | 12,53 |
| Chlor | 56,83 | 4 | 55,82 |

Kane betrachtet seine Zusammensetzung für analog mit der des Chlorals und nennt ihn daher *Mesitic-Chloral.* Offenbar gehört er aber nicht zu derselben Zusammensetzungsweise wie das Chloral, sondern es ist darin ein und dasselbe Radical gleich vertheilt zwischen Sauerstoff und Chlor, und dieses Radical ist Oenol. Seine rechte Formel ist also entweder $C^6H^8Cl^4 + C^6H^8O^4$, oder $C^3H^4Cl^2 + C^3H^4O^2$. — Mit einer Lösung von Alkali übergossen, löst er sich darin auf, das Radical vertauscht das Chlor mit dem Sauerstoff des Oxyds, und es entsteht eine Auflösung von Chlorkalium und dem Kalisalz der neuen Säure. Diese neue Säure muss dann entweder aus $C^6H^8O^4$ oder aus $C^3H^4O^2$ bestehen. Kane nennt sie *Pteleic-Acid* und betrachtet sie als $C^6H^6O^3 + \dot{H}$. Eine solche Verwandlung der Säure ist gewiss möglich, wiewohl sie ganz abweichend ist von dem, was in Fällen der Art statt zu finden pflegt. Kane hat nicht die Sättigungscapacität und Zusammensetzung dieser Säure untersucht, und führt nur an, dass sie mit den Alkalien und alkalischen Erden lösliche Salze gibt, dass ihre wässrige Lösung braun ist und Silbersalze nicht reducirt. Es ist wahrscheinlich, dass die Analyse dieser neuen Säure und die Bestimmung ihres Atomgewichts auch das wahre Atomgewicht mehrerer der nun angeführten neuen Körper bestimmen werde.

Die Bildung dieses Körpers aus Chlor und Essiggeist ist ganz einfach. 1 Atom Essiggeist, $C^3H^6O$, verliert 1 Doppelatom Wasserstoff, welches mit 1 Doppelatom Chlor Salzsäure bildet; es bleibt dann $C^3H^4O$, was sich mit 1 Doppelatom Chlor verbindet, oder wenn man will, von $C^6H^{12}O^2$ gehen 2 Doppelatome Wasserstoff als Salzsäure weg und an die Stelle treten 2 Doppelatome Chlor.

*Essiggeist mit übermangansaurem Kali.* Nach Kane's Angabe bringt der Essiggeist mit diesem Salz ein neutrales Kalisalz von einer neuen, bis jetzt nicht weiter untersuchten Säure hervor. Dieses Salz zerfällt bald in kohlensaures Kali und in ein Kalisalz von einer anderen, ebenfalls neuen, noch nicht untersuchten Säure.

### *Essigsaures Kali mit arseniger Säure.*

Cadet hatte entdeckt, dass bei der Destillation von

essigsaurem Kali mit arseniger Säure in die Vorlage eine Flüssigkeit übergeht, die sich an der Luft entzündet. Ich erwähnte ihrer mit wenigen Worten schon im Bd. IV. p. 114. Diese Verbindung ist seitdem von Bunsen einer ausführlichen Untersuchung unterworfen worden; er hat ihr den Namen *Alkarsin* gegeben, abgeleitet von Alkohol und Arsenik, nach einer Ansicht von ihrer Zusammensetzung, zufolge der sie ein Alkohol wäre, worin 1 At. Sauerstoff gegen 1 einfaches Arsenik-Atom vertauscht ist. Das Folgende sind die interessanten Resultate von Bunsen's Untersuchung.

Zur Bereitung dieses Körpers füllt man in eine Retorte ein Gemenge von gleichen Theilen trocknem essigsaurem Kali und arseniger Säure und legt luftdicht eine tubulirte Vorlage an, aus deren Tubulus die Gase durch eine Glasröhre entweder ins Freie oder hoch hinauf in einen gut ziehenden Schornstein geleitet werden, da sie, ungeachtet sie kein Arsenik enthalten, höchst nachtheilig einzuathmen sind. Die Retorte wird in ein Sandbad gelegt und die Hitze nach und nach verstärkt bis die Masse am Boden glüht; der Apparat wird dann unangerührt stehen gelassen, bis er erkaltet ist, weil ein rascher Luftzutritt leicht Entzündung bewirkt, besonders der im Retortenhals bleibenden Antheile. In der Vorlage findet man 3 Schichten, die unterste ist pulverförmiges reducirtes Arsenik, durchtränkt von der mittleren Schicht, welche die grösste Menge ausmacht und aus einer braunen, ölartigen Flüssigkeit besteht. Sie enthält das Alkarsin, worin noch eine andere arsenikhaltige Substanz aufgelöst ist. Die oberste Schicht ist ein Gemenge von Wasser, Essiggeist und Essigsäure, welches ein wenig Alkarsin und arsenige Säure aufgelöst enthält. Die während der Destillation sich entwickelnden Gase enthalten Kohlenwasserstoff, kein Arsenik, haben aber einen höchst reizenden und beschwerlichen Geruch. Von 100 Th. essigsaurem Kali und 100 Th. arseniger Säure bekommt man, wenn die Vorlage gut abgekühlt war, ungefähr 30 Th. von der Flüssigkeit der mittleren Schicht.

Diese letztere wird durch die darüber liegende obere Schicht vor der Entzündung geschützt. Man nimmt sie heraus vermittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers, dessen längerer Schenkel mit seiner Mündung unter Wasser geführt

wird, das sich auf dem Boden einer Flasche befindet. Auf diese Weise wird der Zutritt der Luft verhindert. Die oberste Flüssigkeitsschicht, die zuletzt mitfolgt, wird durch Einleitung von ausgekochtem und in einer verschlossenen Flasche erkaltetem Wasser abgewaschen, indem man es vermittelst eines Hebers auf die Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit leitet, so dass es wieder oben heraus fliessen kann. Hierauf wird die Flüssigkeit wiederholt nach einander mit neuem ausgekochtem Wasser geschüttelt, welches jedesmal nach der Scheidung von der Flüssigkeit mit dem Heber so weit weggenommen wird, dass nur eine dünne Schicht zurück bleibt. Dies wird so lange wiederholt, als man bemerkt, dass durch das Schütteln mit Wasser noch Essigsäure ausgezogen wird. Noch reiner wird die Flüssigkeit erhalten, wenn man sie mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefässe erkalteten Alkohol vermischt und durch Wasser daraus wieder fällt, worauf die spirituöse Flüssigkeit auf die obige Weise abgewaschen wird. Die Flasche wird nachher mit Wasser angefüllt und verschlossen.

Das so gewaschene Alkarsin ist inzwischen noch nicht ganz rein. Um es absolut rein zu erhalten, muss es in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas über Kalihydrat oder kaustische Baryterde destillirt werden. Man bläst an einer Röhre in einiger Entfernung von einander zwei Kugeln aus, legt in die eine kleine Stücke von Kalihydrat oder Baryterde, biegt die Röhre schwach zwischen beiden Kugeln und zieht dann die beiden offnen Enden zu Haarröhren aus. Hierauf wird zur Austreibung der Luft ein Strom Wasserstoffgas durch die Kugeln geleitet, und nun die vordere, von der leeren Kugel ausgehende Spitze zugeschmolzen, die andere aber in Alkarsin gesenkt, welches in die Kugel steigt, nachdem man eine der Kugeln gelinde erwärmt und dadurch etwas Gas ausgetrieben hat. Dann wird auch diese zweite Oeffnung zugeschmolzen, und im Wasserbade destillirt, indem man die leere Kugel künstlich abkühlt. Nach beendigter Destillation bleiben bei der Base die durch zufälligen Einfluss der Luft entstandenen Producte, so wie auch die weniger flüchtige Arsenikverbindung zurück. Der Apparat wird nicht eher geöffnet, als bis man von dem Destillat Anwendung machen will. In diesem Falle schneidet man das ausgezo-

gene Ende der Vorlage ab und bewirkt das Ausfliessen des Inhalts durch gelinde Erwärmung der Kugeln.

In reinem Zustand ist das Alkarsin ein farbloses, wasserklares, ätherartiges Liquidum von stark lichtbrechendem Vermögen. Sein spec. Gewicht ist bei + 15° ungefähr 1,462. Sein Geruch ist unangenehm und erinnert an Arsenikwasserstoff, es reizt die Augen zum Thränen und bewirkt ein lange anhaltendes Gefühl von Reitzung in der Nase. Längeres Einathmen einer davon riechenden Luft erzeugt Uebelbefinden und Druck auf der Brust. Körper, die damit in Berührung kommen, behalten lange seinen Geruch, und wenn er nicht mehr bemerkbar ist, kommt er wieder hervor, wenn sie befeuchtet werden. Sein Geschmack hat Aehnlichkeit mit dem Geruch. Auf der Haut erregt es starkes Jucken. Es ist ein heftiges Gift. Es siedet bei ungefähr + 150° und destillirt in einer sauerstofffreien Atmosphäre unverändert über. Durch Versuche im Barometer-Vacuum wurde das spec. Gewicht in Gasform zu 6,516 bestimmt. Es verträgt eine Temperatur von + 195°, darüber aber zersetzt es sich unter Abscheidung von Arsenik. Unter — 23° krystallisirt es in kleinen seidenglänzenden Schuppen. In Wasser ist es unlöslich, welches jedoch Geschmack und Geruch davon annimmt; in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. An der Luft stösst es einen dicken weissen Rauch aus, erhitzt sich dabei schnell, entzündet sich und verbrennt mit einer fahlen Flamme, unter Bildung von Kohlensäure, Wasser und arseniger Säure. Einige Ellen hoch herunter fallen gelassen, entzündet sich ein Tropfen, bevor er zum Boden gelangt. Wenn es stark abgekühlt ist, oder wenn die dasselbe berührende Luft weniger sauerstoffhaltig ist, und nur sparsam gewechselt wird, so absorbirt es den Sauerstoff nur langsam. Dabei bildet sich arsenige Säure und eine andere Arsenik-Verbindung, die fest, in Wasser leicht löslich und schön krystallisirbar ist. Diese Producte entstehen bei dem geringsten Luftzutritt, und das Alkarsin fängt dadurch sogleich an, sich zu trüben. Sie bilden sich auch unter der Bedeckung mit Wasser, wenn über demselben die Luft wechseln kann. Ich komme unten darauf zurück.

Schwefel wird von dem Alkarsin mit brauner Farbe gelöst. Mit geschmolzenem Schwefel vermischt es sich nach

allen Verhältnissen, aber beim Erkalten krystallisirt der Schwefel in Nadeln heraus. Phosphor wird davon in der Wärme zu einem unklaren Liquidum aufgelöst, welches beim Erkalten ersteren unverändert absetzt. In Chlorgas entzündet sich das Alkarsin und verbrennt mit rothgelber, rusender Flamme, unter Bildung von Salzsäure und Chlorarsenik und Absetzung von Kohle. Brom erhitzt sich damit bis zur Entzündung, unter Bildung einer braunen flockigen Substanz. Jod wird vom Alkarsin zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, aus der sich weisse Krystalle absetzen, die bei Zumischung von mehr Jod verschwinden. Kalium bleibt bei gewöhnlicher Temperatur lange unverändert darin, nach und nach zeigen sich einige Gasblasen und das Ganze verdickt sich zu einem weissen Magma. Mit Kalium erhitzt, explodirt es. Kalihydrat wird vom Alkarsin mit brauner Farbe aufgelöst. Mit rother rauchender Salpetersäure explodirt es unter glänzender Feuererscheinung. Mit einer Lösung von Quecksilberchlorid digerirt, wird es allmälig in eine weisse, voluminöse Masse umgeändert. Wird diese Masse gekocht, so bleibt Quecksilberchlorür ungelöst und aus dem Wasser scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende Schuppen ab, die in kaltem Wasser schwer löslich und in der Luft unveränderlich sind. Aus Quecksilberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul reducirt das Alkarsin das Metall. Durch alle diese Reactionen entstehen neue Körper, die allerdings mehreren gemeinschaftlich sein können, jedenfalls aber interessante Gegenstände der Untersuchung werden.

Die Analyse eines so höchst veränderlichen Körpers bot eine Menge von Schwierigkeiten dar. Es glückte nicht, das Arsenik vollständig zu oxydiren, stets blieb etwas übrig, was durch Schwefelwasserstoff nicht abscheidbar war, was sich aber durch den Geruch zu erkennen gab, wenn die durch Schwefelwasserstoff ausgefällte Auflösung abgedampft und die Masse geglüht wurde. Die Versuche, Alkarsindämpfe vermittelst eines erhitzten Gemenges von chlorsaurem Kali, kohlensaurem Natron und Glaspulver zu verbrennen, gaben entweder nur unvollständige Verbrennungen oder gefährliche Explosionen. Der höchste Arsenikgehalt, der durch Oxydation mit Salpetersäure abgeschieden werden konnte, war 64,2 Proc. Auch nahm Bunsen anfangs an, dass das

lkarsin keinen Sauerstoff enthalte, indem er allen Verlust
ei den Verbrennungsversuchen mit Kupferoxyd als Arsenik
etrachtete, wobei er Kohlenstoff und Wasserstoff in dem
'erhältniss bekam, dass er für das Alkarsin daraus die Forıel $C^2H^6As$ berechnete, dem zufolge es also ein Alkohol
ewesen wäre, worin 1 At. Sauerstoff durch 1 At. oder ½
equivalent Arsenik vertreten wäre. Allein durch spätere
'ersuche fand **Bunsen** folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 21,65 | 4 | 21,52 |
| Wasserstoff | 5,34 | 12 | 5,27 |
| Arsenik | 65,38 | 2 | 66,17 |
| Sauerstoff | 7,63 | 1 | 7,04. |

ch werde weiter unten hierauf zurückkommen.

*1. Veränderung des Alkarsins durch die Luft.*
*Alkargen.* Dieser Körper ist ein Product von dem gemäsigten Einfluss der Luft auf das Alkarsin. Wenn man letzeres unter Wasser in einem offnen Gefässe stehen lässt,
so absorbirt es Sauerstoff aus dem Luftgehalt des Wassers,
ler beständig wieder erneuert wird, und das Product der
Oxydation löst sich grossentheils im Wasser auf. Es ist
gut, das Gefäss anfangs so verschlossen zu halten, dass der
Luftgehalt des Wassers nur langsam ersetzt wird; später
kann man dann der Luft freien Zutritt lassen. Zuletzt findet
man das Alkarsin in eine krystallinische Masse verwandelt.
Würde man das Wasser früher abgiessen, ehe noch alles
Alkarsin oxydirt ist, so würde sich die Masse entzünden
und zerstört werden. Bei dieser Veränderung entstehen zwei
Körper, die beide in Wasser löslich sind. Der eine, gleich
zu beschreibende, ist fest und krystallisirbar; er ist von **Bunsen** *Alkargen* genannt worden. Der andere ist eine übel
riechende ätherartige Flüssigkeit, *Hydrarsin* genannt, aber
noch nicht weiter untersucht.

Der grösste Theil des Alkargens bleibt als eine körnige,
unreine weisse Masse ungelöst. Man giesst die Flüssigkeit
davon ab, sie enthält viel Alkargen und das meiste Hydrarsin aufgelöst. Der krystallinische Rückstand wird in kaltem
Wasser gelöst, welches arsenige Säure zurücklässt. Je
freier der Luftzutritt zu Anfang der Einwirkung war, um
so mehr arsenige Säure bildet sich. Ihre Bildung kann also

durch einen sehr beschränkten Luftzutritt und grosse Langsamkeit in der Einwirkung sehr vermindert werden. Die wässrige Lösung ist bräunlich, sie wird filtrirt und im Wasserbad durch Abdampfen so weit concentrirt, dass sie beim Erkalten erstarrt. Die Masse wird hierauf in der kleinsten nothwendigen Menge kochendheissen, wasserfreien Alkohols aufgelöst, woraus dann beim Erkalten das Alkargen krystallisirt. Die Krystalle werden auf einem Filtrum durch Waschen mit kleinen Mengen eiskalten wasserfreien Alkohols von noch anhängendem Hydrarsin befreit. Es bleibt nur noch ein wenig arsenige Säure zurück, wovon sie durch Vermischen mit Eisenoxydhydrat und Wiederauflösen in kaltem Alkohol gereinigt werden. Die Lösung wird in der Wärme abgedampft, wobei die vom Alkohol gelöste Eisenoxydverbindung niederfällt; nach dem Abfiltriren setzt die, obgleich noch eisenhaltige Flüssigkeit reines Alkargen ab. Die spirituöse Mutterlauge wird mit dem anfänglich vom Alkargen abgegossenen Wasser und mit dem Alkohol, womit die Krystalle gewaschen wurden, vermischt und wieder verdunstet, bis die Masse beim Erkalten erstarrt. Sie ist braun und von Hydrarsin sehr verunreinigt. Man presst sie zwischen öfters gewechselten Lagen von Löschpapier aus, extrahirt die noch übrige hydrarsinhaltige Flüssigkeit mit kleinen Portionen kalten Alkohols, und bekommt so das Alkargen trocken und weiss. Man reinigt es nachher noch vollständig auf die oben angegebene Art mit Alkohol und Eisenoxyd, oder auch durch Kochen mit Wasser, das man wiederholt ersetzt, so lange noch die Dämpfe nach Hydrarsin riechen.

Das aus Alkohol krystallisirte Alkargen hat folgende Eigenschaften: Es bildet glänzende, vollkommen klare, farblose geschobene vierseitige Prismen. Es hat keinen Geruch und fast keinen Geschmack. Es verträgt + 200°, ohne etwas Flüchtiges abzugeben. Bei dieser Temperatur schmilzt es und wird bräunlich; es erstarrt aber dann nicht eher als bei ungefähr + 90°, und zwar krystallinisch strahlig. Bei + 230° wird es zerstört, es gibt Dämpfe von Alkarsin, arsenige Säure, reducirtes Arsenik und andere Producte. Von der Luft wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, in feuchter Luft aber zerfliesst es. Von Wasser und wasserhaltigem Alkohol wird es äusserst leicht aufgelöst, weniger

weniger leicht von wasserfreiem Alkohol. Es krystallisirt daraus in besonders regelmässigen und grossen Krystallen. Wasserhaltiger Aether löst ein wenig davon auf und setzt es wieder in Schuppen ab. Wasserfreier Aether löst nichts auf, er fällt es aus Alkohol.

Das Alkargen ist eine äusserst schwache Säure; es verbindet sich aber mit Basen. *Alkalien* und *alkalische Erden* bilden damit gummiähnliche, nicht krystallisirbare Massen. *Das Kupferoxydsalz* ist blau, in Wasser löslich und trocknet im leeren Raum über Schwefelsäure zu einer blauen extractartigen Masse ein. Beim Kochen wird seine Lösung schwarz und klärt sich nicht beim Erkalten oder Filtriren. *Das Eisenoxydsalz* ist mit brauner Farbe in Wasser löslich, fällt aber, vermuthlich basisch, beim Concentriren nieder.

Von Säuren wird das Alkargen wenig angegriffen. Schwefelsäure löst etwas auf, es kann aber nach der Sättigung der Säure wieder unverändert erhalten werden. Von Salpetersäure und Königswasser wird das Alkargen zersetzt, aber nie so vollständig, dass der ganze Arsenikgehalt durch Schwefelwasserstoff gefällt werden könnte. Wird dieses Gas in eine Lösung von Alkargen geleitet, so entsteht kein Schwefelarsenik, sondern eine milchige Trübung, die sich durch Erwärmung zu öläbnlichen Tropfen von knoblauchartigem Geruch, nicht unähnlich dem von Schwefeläthyl, vereinigen. Das Alkargen ist nicht giftig. Ein Frosch vertrug 1 Gran davon ohne Zufälle, während 1/10 Gran arseniger Säure denselben innerhalb einer Stunde tödtet.

Nach der Analyse von Bunsen besteht das Alkargen aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 16,97 | 4 | 16,67 |
| Wasserstoff | 4,88 | 14 | 4,76 |
| Arsenik | 50,72 | 2 | 51,29 |
| Sauerstoff | 27,43 | 5 | 27,28. |

Bunsen betrachtet es als eine wasserhaltige Säure, nach folgender Formel zusammengesetzt: $C^4 H^{12} As^2 O^4 + \dot{H}$. Es wäre wichtig gewesen, diesen Wassergehalt durch Versuche, z. B. durch Verbindung des Alkargens mit Bleioxyd, nachzuweisen.

Wiewohl es allerdings wahrscheinlich sein mag, dass Arsenik und Phosphor den Stickstoff in so fern nachahmen können, dass sie als Bestandtheile in die Zusammensetzung ternärer Radicale eingehen, so ist doch zur Annahme eines solchen Verhältnisses ein einziger Fall nicht hinreichend. Ausserdem gibt es noch eine andere, mit bereits bekannten Beispielen mehr übereinstimmende Ansicht von der Zusammensetzung dieser Säure, nämlich:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 At. von einem org. Oxyd | = 4C + 12H | | | + | O |
| 1 At. arsenige Säure | = | | 2As + | | 3O |
| 1 At. Wasser | = | 2H | | + | O |
| 1 At. Alkargen | = 4C + 14H + 2As + 5O. | | | | |

Dieses Oxyd wäre dann eine niedrigere Oxydationsstufe vom Radical des Alkohols.

Wenn eine Auflösung von Alkargen mit Zinnchlorür oder phosphoriger Säure vermischt und erwärmt wird, so wird das Alkargen zu Alkarsin reducirt, indem 3 At. Sauerstoff und 1 At. Wasser abgeschieden und basisches Zinnchlorid oder Phosphorsäure gebildet werden. Auf die Schlüsse, die hieraus entnommen werden können, komme ich gleich zurück.

2. *Veränderung des Alkarsins durch Wasserstoffsäuren.* Wenn man Alkarsin, zumal mit Hülfe von Wärme, mit Wasserstoffsäuren behandelt, so oxydirt sich der Wasserstoff der Säure auf Kosten des Sauerstoffs des Alkarsins, und der elektronegative Bestandtheil der Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Cyan oder Schwefel, vereinigt sich mit $C^4H^{12}As^2$ zu einem Chlorür, Bromür etc. Von diesen ist bis jetzt nur das Chlorür ausführlicher untersucht.

Diese Chlorverbindnng erhält man, wenn Alkarsin mit Salzsäure behandelt und das Destillat, wie bei der Reinigung des Alkarsins angegeben wurde, gereinigt wird. Sie ist ein wasserklares, dünnes Liquidum von ekelerregendem, durchdringendem und betäubendem Geruch. Es ist schwerer als Wasser. Es wird noch nicht bei — 40° fest; sein Siedepunct ist über + 100°, und bei dieser Temperatur entzünden sich seine Dämpfe an der Luft. Es raucht an der Luft, verwandelt sich aber durch ihren Einfluss in kurzer Zeit in einen schön krystallisirten Körper. Die Chlorverbindung ist in Wasser und Alkohol löslich. Löst man sie in Salpetersäure,

so lässt sich das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd vollständig ausfällen. Aus ihrer Auflösung in Wasser fällt Quecksilberchlorid perlmutterglänzende Schuppen, die in Alkohol löslich sind. Werden sie mit Wasser gekocht, so bildet sich Quecksilberchlorür, und mit den Wasserdämpfen geht ein flüchtiger Körper von einem höchst widerwärtigen Geruch über. Wird die Chlorverbindung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol behandelt, so entsteht Chlorkalium, arsenigsaures Kali und ein ätherartiger, in Wasser und anderen Flüssigkeiten löslicher, liquider Körper, der abscheulich riecht, jedoch kein Chlor enthält und das oben erwähnte, noch nicht untersuchte Hydrarsin zu sein scheint.

Die Verbindungen mit den übrigen Salzbildern und mit Schwefel sind alle flüchtige, liquide, äusserst übelriechende Körper, die noch nicht bei — 40° erstarren. Die Cyanverbindung ist dabei äusserst giftig. Die Schwefelverbindung entsteht durch Behandlung des Alkarsins mit Schwefelwasserstoff, oder auch durch Destillation der Chlorverbindung mit Schwefelbarium ($Ba S^2$). Nur die Chlorverbindung ist analysirt, sie besteht aus $C^4 H^{12} As^2 Cl^2$.

Der Gesichtspuncte, aus denen diese Verbindungen betrachtet werden können, gibt es mehrere:

1. Als Acetyl-Verbindungen mit Arsenikwasserstoff, nach folgendem Schema:

Alkarsin $= C^4 H^6 O + As^2 H^6$
Chloralkarsin $= C^4 H^6 Cl + As^2 H^6$
Schwefelalkarsin $= C^4 H^6 S + As^2 H^6$.

Aber in dieser Reihe findet sich keine wahrscheinliche Stelle für das Alkargen, ungeachtet dieses doch offenbar so zusammengesetzt zu sein scheint, dass es in die Formelreihe, welche das richtige Verhältniss darstellt, einpassen müsste.

2. Nach der von Bunsen vorgeschlagenen Ansicht als:

Alkarsin $= C^4 H^{10} As^2 + \dot{H}$
Chlorarsin $= C^4 H^{10} As^2 + H Cl$
Schwefelarsin $= C^4 H^{10} As^2 + H S$

Aber auch hier passt das Alkargen nicht hinein, es würde dann $C^4 H^{10} + \ddot{\bar{A}}s \dot{H}^2$ sein. Auch wären Verbindungen der Art von Wasser oder Wasserstoffsäuren nicht sehr wahrscheinlich.

3. Die Ansicht, welche diese Zusammensetzungen am consequentesten, ich kann nicht gewiss sagen, am richtigsten, erklärt, ist die Annahme, dass in organischen Radicalen der Stickstoff durch Arsenik vertreten werden könne und dass diese Körper ein gemeinschaftliches Radical = $C^4H^{12}As^2$ haben, welches sich mit Sauerstoff, Schwefel, Salzbildern etc. verbinden kann. Dann ist

Alkarsin = $C^4H^{12}As^2 + O$
Alkargen = $C^4H^{12}As^2 + 4O + \dot{H}$
Chlorarsin = $C^4H^{12}As^2 + 2Cl$
Schwefelarsin = $C^4H^{12}As^2 + S$.

Dies stimmt vortrefflich mit der Reduction des Alkargens zu Alkarsin durch phosphorige Säure. Vermuthlich wird eine nähere Untersuchung des Hydrarsins und überhaupt der Zersetzungsproducte dieser Verbindungen eine hinreichende Grundlage für diejenige Ansicht liefern, welcher der Vorzug gegeben werden muss. Vorläufig müssen wir uns mit Aufsuchung und Vergleichung von Wahrscheinlichkeiten begnügen *).

## *Bernsteinsaure Salze.*

Trockne bernsteinsaure Kalkerde liefert, nach Felix d'Arcet, bei der Destillation ein braunes Liquidum von unangenehmem brenzlichen Geruch. Wird dieses in einem Oelbade von + 120° destillirt, so geht in die Vorlage ein Brandöl über, welches, bei derselben Temperatur noch einmal rectificirt, ein farbloses Liquidum gibt, das seinen brenzlichen Geruch grösstentheils verloren hat. Man bekommt jedoch nur 2 Proc. vom Gewicht des Salzes. Nach d'Arcet's Analyse besteht es aus:

*) Für diejenigen, welche sich mit Versuchen über diesen Gegenstand beschäftigen wollen, gibt Bunsen den Rath, dieselben im Freien vorzunehmen. Er glaubt zwar nicht, dass der ekelhafte Geruch des Alkarsins und Hydrarsins besonders nachtheilig auf die Gesundheit wirke, aber er sei doch so ekelhaft, dass man es bei den Untersuchungen nicht aushält, wenn nicht durch einen freien Luftwechsel die stinkenden Dämpfe weggeführt werden. Auch räth er, bei Versuchen mit Alkarsin ein grösseres Gefäss mit Wasser zur Hand zu haben für etwa vorkommende Entzündungen. Brandwunden durch Alkarsin werden bösartig durch die gleichzeitige Absetzung von arseniger Säure in die Wunden. Man behandelt sie am besten mit feuchtem Eisenoxydhydrat, welches in einer passenden Salbe aufgelegt wird.

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 80,41 | 21 | 80,0 |
| Wasserstoff | 9,53 | 32 | 9,9 |
| Sauerstoff | 10,06 | 2 | 10,1 |

D'Arcet vermuthet jedoch, dass es ein Gemisch von mehreren sei. Inzwischen hat er ihm den Namen *Succinone* gegeben. Das Uebrige von den Destillationsproducten ist nicht untersucht.

## *Korksaure Salze.*

Wird Korksäure mit Kalkerde vermischt und destillirt, so erhält man, nach Boussingault, ein Brandöl, welches, getrennt von allen den flüchtigeren Brandölen, die während der Erhöhung des Kochpuncts bis zu + 186° abdestillirt werden können, ein farbloses, stark aromatisch riechendes Liquidum ist, welches bei — 12° nicht erstarrt und bei + 186° kocht. In Gasform wiegt es 4,392. Aus der Luft saugt es langsam Sauerstoff auf, und verwandelt sich in wasserhaltige Korksäure. Durch Salpetersäure wird es leicht in Korksäure verwandelt. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 76,6 | 8 | 76,547 |
| Wasserstoff | 10,8 | 14 | 10,945 |
| Sauerstoff | 12,6 | 1 | 12,518. |

Nach Boussingault soll es sich zur Korksäure ganz so verhalten, wie das Bittermandelöl zur Benzoësäure. Die Korksäure besteht in wasserfreier Form aus $C^8H^{12}O^3$. Boussingault betrachtet daher das Oel = $C^8H^{12}O + 2H$, was, nach der für das Bittermandelöl angenommenen Nomenclatur, *Suberylwasserstoff* genannt werden muss, wenn $C^8H^{12}O$ *Suberyl* genannt wird, gleichwie $C^{14}H^{10}O^2$ Benzoyl. Aber diese Vergleichung ist nicht richtig, weil dazu 1 Atom Sauerstoff in dem Oel der Korksäure fehlt. Richtiger dürfte es sein, dasselbe als das Oxyd eines Radicals = $C^8H^{14}$ zu betrachten. Wenn

| | |
|---|---|
| 4 Vol. Kohlengas | = 3,3712 |
| 7 Vol. Wasserstoffgas | = 0,4816 |
| Verdichtet zu 1 Volumen | = 3,8528, |
| und mit ½ Vol. Sauerstoff | = 0,5513 |
| verbunden zu 1 Vol. des Oels | = 4,4041, |

so stimmt dies so nahe mit dem Wägungsversuche überein, als man erwarten kann. Die Verwandlung von $C^8H^{14} + O$ in wasserhaltige Korksäure wird dann vollkommen analog mit der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure. 1 Atom Sauerstoff bildet mit 2 At. Wasserstoff Wasser, und das Uebrige $C^8H^{12}O$ nimmt 2 At. Sauerstoff auf zu Korksäure, die das Wasser bindet. Dadurch bedarf es nicht der Annahme eines Suberylwasserstoffs, wie dies auch vielleicht mit der Zeit nicht als eine richtige Ansicht von der Zusammensetzung des Bittermandelöls erkannt werden dürfte.

## *Fette Säuren mit Kalkerde.*

Bussy hat die Producte der trocknen Destillation von talgsaurer, margarinsaurer und ölsaurer Kalkerde untersucht. Dabei verbindet sich die Base mit Kohlensäure bis zu völliger Sättigung, und das, was von den Säuren übrig bleibt, destillirt in Gestalt flüchtiger Körper über, die er nach den Säuren *Stearon*, *Margeron* und *Oleon* genannt hat.

*Margeron.* Die Margarinsäure wird mit ¼ ihres Gewichts kaustischer Kalkerde genau vermischt und destillirt. Ausser einer geringen Menge Wassers geht ein ölartiger Körper über, der beim Erkalten erstarrt. Zuletzt zeigt sich ein etwas mehr brenzliches Destillat. In der Retorte bleibt ein Gemenge von Kalkerde und kohlensaurer Kalkerde, durch sehr wenig Kohle etwas geschwärzt. Der übergegangene Körper, das Margeron, wird durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren gereinigt. Es hat folgende Eigenschaften: Er schiesst in weissen, perlmutterglänzenden Krystallen an, schmilzt bei + 77°, erstarrt wieder krystallinisch, wie Margarinsäure oder Wallrath, und kann bei höherer Temperatur unverändert überdestillirt werden; durch Reiben wird es leicht elektrisch, in siedendem Alkohol ist es leicht löslich, jedoch weniger als Margarinsäure. In wasserfreiem Alkohol löst es sich weit mehr, so dass 10 Th. 1½ Th. davon aufnehmen und die Masse beim Erkalten erstarrt. Aether löst im Kochen mehr als ⅕ seines Gewichts auf, und gesteht beim Erkalten. Eben so verhält sich Terpenthinöl. Es schmilzt nicht mit Phosphor zusammen, löst aber etwas davon auf; dagegen schmilzt es nach allen Ver-

hältnissen mit Campher zusammen. Kaustisches Kali wirkt nicht darauf. Von Schwefelsäure wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure zersetzt, von Salpetersäure wenig angegriffen. Chlor wird davon bei gelinder Wärme absorbirt, wobei es sich in ein farbloses, dickfliessendes Liquidum verwandelt. Durch Verbrennung mit Kupferoxyd wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,38 | 34 | 83,34 |
| Wasserstoff | 13,41 | 67 | 13,51 |
| Sauerstoff | 3,21 | 1 | 3,11 |

Legt man zu diesen Atomen noch 1 At. Kohlensäure, d. h. 1 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff, so hat man die Zusammensetzung der Margarinsäure.

Wie eine Verbindung dieser Art betrachtet werden soll, ist schwer zu bestimmen. $C^{34}H^{67}$ gibt 101 At. Kohlenstoff und Wasserstoff, verbunden mit einem einzigen Atom Sauerstoff. Es ist zu bedauern, dass das spec. Gewicht des Margerons in Gasform nicht bestimmt worden ist. Das Resultat davon würde gewiss besonders interessant gewesen sein. Bussy hat eine Vorstellung nach folgendem Schema versucht:

| | |
|---|---|
| 1 At. Margarinsäure | $= 35C + 67H + 3O$ |
| 1 At. von einem polymerischen $CH^2$ | $= 67C + 134H$ |
| 1 At. Margeron | $= 102C + 201H + 3O.$ |

In diesem Fall ist das Atom des Margerons 3 Mal grösser, als nach der Formel $C^{34}H^{67} + O$. Eine andere von ihm versuchte Vorstellungsweise ist:

| | |
|---|---|
| 1 At. Kohlensäure | $= C + 2O$ |
| 1 At. von einem polymerischen $CH^2$ | $= 67C + 134H$ |
| 1 At. Margeron | $= 68C + 134H + 2O.$ |

In diesem Fall ist das Atom des Margerons doppelt so gross, wie nach der Formel $C^{34}H^{67} + O$. Im Zusammenhang mit dieser Ansicht versuchte Bussy, die Dämpfe des Margerons durch ein mit Kalkerde gefülltes glühendes Rohr gehen zu lassen, und er erhielt dabei kohlensaure Kalkerde und Paraffin, welches eine polymerische Modification von $CH^2$ ist. Aber sehr viel Margeron geht durch die Kalkerde, ohne zersetzt zu werden.

*Stearon.* Wird Stearinsäure mit kaustischer Kalkerde destillirt, so erhält man einen ganz ähnlichen Körper, welcher Stearon genannt worden ist. Es schmilzt bei + 86°, ist in Aether und Alkohol weniger löslich, als das Margeron. Zusammensetzung:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 84,78 | 68 | 84,738 |
| Wasserstoff | 13,77 | 134 | 13,630 |
| Sauerstoff | 1,45 | 1 | 1,632. |

Dieser Körper enthält also 1 At. Sauerstoff auf doppelt so viel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, als der vorhergehende. Bei der Zersetzung der Stearinsäure bilden sich 2 At. Kohlensäure auf 1 At. Stearon. Dieser Umstand gründet sich darauf, dass 1 At. Stearinsäure von 2 At. Kalkerde gesättigt wird, die also 2 At. Kohlensäure zur Sättigung bedürfen. Keine von den bei dem Margeron versuchten Erklärungsarten der Zusammensetzung passt hier. Man erhält keinen polymerischen $CH^2$, dazu fehlen immer einige Atome Wasserstoff. Hiernach scheint es also, als seien diese Erklärungsarten nicht zulässig.

*Oleon.* Die Oelsäure, auf dieselbe Weise behandelt, gibt einen flüssigen, neutralen, nicht verseifbaren Körper und Kohlensäure, die bei der Kalkerde bleibt. Er ist nicht analysirt worden. Zieht man aber von der Oelsäure 2 At. Kohlensäure ab, so bleiben $C^{68}H^{120}O$, was also die Zusammensetzung des Oleons sein müsste.

## *Camphersaure Salze.*

Camphersaure Kalkerde, der trocknen Destillation unterworfen, gibt, nach Laurent's Versuchen, Wasser und ein gelbbraunes Oel, unter Zurücklassung von kohlensaurem Kalk geschwärzt durch Kohle. Von dem erhaltenen Brandöl hat er nur die flüchtigere Hälfte untersucht, die überging, bis sich der Kochpunct bis zu + 180° erhöht hatte. Das Destillat, welches er als ein ungemischtes Product betrachtet, riecht wie Wassermünze, ist löslich in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit Säuren und Basen, wird aber durch Salpetersäure oxydirt. Nach der Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 80,0 | 10 | 80,3 |
| Wasserstoff | 9,7 | 14 | 9,4 |
| Sauerstoff | 10,3 | 1 | 10,3. |

Wenn die Camphersäure $= 2C^5 H^7 + 3O$ ist, so ist dieses Oel die erste Oxydationsstufe des Camphersäure-Radicals. Es verdient hier angeführt zu werden, dass Dumas und Peligot, bei wiederholten Destillationen von Campher über wasserfreie Phosphorsäure, diese wasserhaltig und ein flüchtiges aromatisches Oel bekamen, welches aus $C^{10}H^{14}$ besteht und also das Radical der Camphersäure zu sein scheint. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers war übrigens nichts bekannt. Mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser verbunden, bildet er den Campher.

## *Valeriansaure Salze.*

Wird valeriansaure Kalkerde mit überschüssiger Kalkerde destillirt, so erleidet die Säure, nach Löwig's Versuchen, dieselbe Zersetzungsweise, wie die Essigsäure und die fetten Säuren, es tritt nämlich 1 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlensäure zusammen, welche von der Kalkerde aufgenommen wird, und das Uebrige bildet einen ölartigen Körper, der durch Umdestilliren über Kalkerde rein und farblos erhalten wird. Löwig nannte ihn *Valeron*. Es ist ein dünnflüssiges, flüchtiges Oel von angenehmem, ätherischem Geruch, der an Valeriana erinnert, und von kühlendem, aromatischem Geschmack; es schwimmt auf Wasser, worin es sich nicht löst; es siedet unter $+ 100^0$. Es ist löslich in Alkohol und Aether. Kalium wirkt nur schwierig darauf ein. Es besteht aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,75 | 9 | 76,41 |
| Wasserstoff | 12,45 | 18 | 12,48 |
| Sauerstoff | 11,90 | 1 | 11,11. |

Von 1 Atom Valeriansäure 1 Atom Kohlensäure abgezogen, $= C^{10}H^{18}O^3 - CO^2$, gibt $C^9H^{18}O$ oder 1 At. Valeron. Vergleicht man seine Zusammensetzung mit der des Essiggeists $= C^3H^6O$, so findet man, dass das Valeron auf 1 At. Sauerstoff die 3fache Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atomen enthält. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass es,

gleich dem Essiggeist, zur Klasse der Alkoholarten gehöre und durch eine geeignete Behandlung ein basisches organisches Oxyd = $C^{18} H^{34} O$ bilden werde.

## *Wirkung einer begränzten Temperatur zwischen + 175° und 200° auf Salze organischer Säuren.*

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die wasserfreien Salze verschiedener organischer Säuren, einer Temperatur von ungefähr + 190° ausgesetzt, eine bestimmte Portion Wasser verlieren, die bisweilen 1 At. auf jedes Atom Säure, bisweilen einen Bruch von 1 At. ausmacht. Man hat dies bei citronensauren, weinsauren, melonsauren und cyanursauren Salzen beobachtet, und in Zukunft wird es wohl noch von anderen bekannt werden. In Berührung mit Wasser nehmen solche Salze die Bestandtheile des Wassers wieder auf, und das dem Ansehen nach zersetzte Salz wird wieder hergestellt. Man kann diese Erscheinung als das erste Stadium der trocknen Destillation betrachten. Wenn von jedem Atom Säure ein ganzes Atom Wasser fortgeht, so entsteht eine neue Säure, die in ihrer Zusammensetzung 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff weniger enthält, als die zerstörte, aber in Berührung mit Wasser bildet sich die letztere wieder dadurch, dass sie wieder 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff in Verbindung aufnimmt. Vielleicht lässt sich eine solche veränderte Verbindung in nicht wasserhaltigen Lösungsmitteln auflösen und die Säure unverändert abscheiden. Wird weniger als 1 At. Wasser abgeschieden, so wird nicht die ganze Menge der Säure zersetzt, sondern es bildet sich ein Doppelsalz von dem unzerstörten Theil der Säure und dem Salz einer neuen Säure, die bei Zutritt von Wasser mit dessen Bestandtheilen die zerstört gewesene Säure wieder bildet. Es gibt der Beispiele so viele, wo organische Körper sich Wasser auf eine solche Weise einverleiben, dass dessen Bestandtheile als Elemente in die Zusammensetzung eingehen, dass ich hier keines derselben besonders aufzuführen brauche. Indessen ist diese Regeneration durch Einverleibung der Bestandtheile des Wassers übersehen worden, und Dumas hat hierüber in seinem und Liebig's Namen eine sonderbare Theorie

aufgestellt. Weinsaures Antimonoxyd-Kali verliert bei + 190° 2 At. Wasser. Dabei bleiben zurück $\dot{K}C^4H^2O^4 + \dddot{S}bC^4H^2O^4$. Durch Wiederaufnahme von 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff für jedes Atom Säure bildet sich das weinsaure Salz wieder. Nach jener neuen Theorie aber stellt man sich vor, dass die Zusammensetzung nach dieser Formel das wirkliche weinsaure Salz, und das Wasser, welches weggeht und wieder aufgenommen wird, Krystallwasser sei. Daraus folgt, dass die wasserhaltige Weinsäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet werden müsste, gebildet aus einem Salzbilder = $C^8H^4O^{12}$ und 8 At. Wasserstoff, und welche, da sie mit Kalium ein neutrales Salz gibt, auf jedes Atom des Salzbilders 2 At. Kalium und 4 At. Wasserstoff aufnimmt. Die citronensauren Salze verlieren bei einer Temperatur von + 190° ⅓ At. Wasser. Daraus wird geschlossen, dass das Atom der Citronensäure aus $C^{12}H^{10}O^{11}$ besteht und von 3 At. Basis gesättigt werde, und dass jenes Wasser nur 1 At. Krystallwasser gewesen sei. Aber das citronensaure Aethyloxyd besteht aus $C^4H^{10}O + C^4H^4O^4$, und enthält, wie es für die neutralen Aethyloxyd-Verbindungen oder Aetherarten bekannt ist, kein chemisch gebundenes Wasser. Nach dieser Theorie würde es aus $C^{12}H^{10}O^{11} + 3C^4H^{10}O + \dot{H}$ bestehen, was keine wahrscheinliche Annahme ist. Nach der zuerst gegebenen Erklärung besteht z. B. das bis zu 190° erhitzte citronensaure Natron aus $2\dot{N}a\,C^4H^4O^4 + \dot{N}a\,C^4H^2O^3$, und die in dem letzten Glied enthaltene Säure wird wirklich gebildet, wenn man Citronensäure lange geschmolzen erhält. *)

### *Zucker, Gummi und Stärke mit Kalkerde.*

Nach Fremy's Versuchen geben Zucker, Stärke und Gummi, mit Kalkerde destillirt, einerlei Producte. Er rieb 1 Theil Zucker zum feinsten Pulver und vermischte es mit

*) Unter den Destillationsproducten der Citronensäure fand Robiquet, ausser der gewöhnlichen Brenzcitronensäure, Essiggeist und einen ölartigen Körper, der nichts Anderes als wasserfreie Brenzcitronensäure ist. In feuchter Luft verwandelt er sich allmälig in eine Krystallmasse von wasserhaltiger Säure, in wasserfreier Luft dagegen bleibt er unverändert. Auch lässt er sich in Wasser auflösen und gibt dann beim Abdampfen krystallisirte wasserhaltige Säure.

8 Th. ebenfalls fein zerriebener ungelöschter Kalkerde. Die Vermischung muss deswegen sehr innig gemacht werden, damit kein Zucker ohne den Einfluss der Kalkerde durch die Hitze zersetzt werde. Hierzu wandte er nicht weniger, als 500 Grammen Zucker an. Die Retorte muss zweimal so gross sein, als das Volum des Gemisches beträgt. Man erhitzt langsam, weil die Zersetzung bei nicht hoher Temperatur anfängt, und, wenn sie einmal eingeleitet ist, die Masse sich durch das Löschen der Kalkerde von selbst so stark erhitzt, dass die Destillation ganz heftig und ohne äussere Erhitzung vor sich geht. War die Vermischung vollkommen geschehen, so entwickelt sich kaum eine Spur von brennbaren Gasen, und das Destillat ist ein gelblicher, ölartiger Körper von ätherartigem Geruch. Es besteht aus 2 Substanzen, welche durch Wasser geschieden werden können; die eine, welche Essiggeist ist, wird davon aufgelöst, die andere bleibt zurück. Aus dem Wasser wird der Essiggeist auf die gewöhnliche Art erhalten; er ist mit dem aus essigsauren Salzen vollkommen identisch.

Den in Wasser nicht löslichen Theil hat Fremy *Metaceton* genannt. Zur Befreiung von Essiggeist (Aceton) wird es destillirt. Das zuerst Uebergehende enthält Essiggeist und Wasser, und wird abgenommen. Man prüft das Uebergehende, und wenn sein Volum durch Wasser nicht mehr vermindert wird, legt man eine neue Vorlage vor. Dann lässt man das Destillat 2 oder 3 Tage über Chlorcalcium stehen, worauf es abgenommen und rectificirt wird. Es bildet nun eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, Aether und Essiggeist, und siedet bei + 84°. Es ist nicht leicht ganz von Essiggeist zu befreien, es muss dazu mit Wasser wiederholt geschüttelt werden. Er fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 73,60 | 6 | 73,7 |
| Wasserstoff | 10,04 | 10 | 10,0 |
| Sauerstoff | 16,36 | 1 | 16,3. |

Es ist also $= C^6 H^{10} + O$, und dies ist genau dieselbe Zusammensetzung, welche Kane's Oenyloxyd [Aether mésitique] (S. 699) angehört. Ist es damit identisch oder ist es

eine isomerische Modification davon? Dies kann natürlicherweise nur durch Vergleichung beider entschieden werden.

Es ist also klar, dass bei dieser Zersetzung des Zuckers nur Wasser, Kohlensäure, Essiggeist und Metaceton entstehen, wie folgendes Schema zeigt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3 At. Essiggeist | $= C^3H^6O \times 3 =$ | $9C + 18H + 3O$ |
| 3 At. Kohlensäure | $= C\ O^2 \times 3 =$ | $3C + 6O$ |
| 2 At. Wasser | $= H^2O \times 2 =$ | $4H + 2O$ |
| 1 At. Zucker . . . . . . . . . | | $= 12C + 22H + 11O.$ |

| | | |
|---|---|---|
| 3 At. Metaceton | $= C^6H^{10}O \times 3 =$ | $18C + 30H + 3O$ |
| 6 At. Kohlensäure | $= C\ O^2 \times 6 =$ | $6C + 12O$ |
| 7 At. Wasser | $= H^2O \times 7 =$ | $14H + 7O$ |
| 2 At. Zucker . . . . . . . . . | | $= 24C + 44H + 22O.$ |

Die Stärke liefert das Metaceton in grösserem Verhältnisse als der Zucker, und Gummi gibt mehr Essiggeist als Metaceton. Der Essiggeist, in Dampfform über gelinde erhitzte Kalkerde geleitet, kann nicht in Metaceton verwandelt werden.

## *Campher und Kalkerde.*

Fremy hat ferner versucht, Campher in Gasform durch den bis zum dunklen Glühen erhitzten gebrannten Kalk zu leiten. (Bei höherer Temperatur entstehen ganz andere Producte: Naphtalin, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff.) Er erhielt dabei ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches durch Rectification gereinigt wurde. Es ist dann farblos, leichtflüssig, besitzt einen eigenthümlichen, starken, charakteristischen Geruch, der aber nicht im Mindesten campherartig ist, kocht bei + 75°, und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Er nannte es *Camphron* und fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,90 | 30 | 86,1 |
| Wasserstoff | 10,24 | 44 | 10,3 |
| Sauerstoff | 3,86 | 1 | 3,6. |

Drei Atome Campher geben 2 At. Wasser und 1 At. Camphron:

| | |
|---|---|
| 1 At. Camphron | $= 30C + 44H + O$ |
| 2 At. Wasser | $= 4H + 2O$ |
| 3 At. Campher $= C^{10}H^{16}O \times 3$ | $= 30C + 48H + 3O.$ |

Wird Campher in Dampfform durch ein glühendes Rohr von Eisen geleitet, so erhält man nach F. d'Arcet einen mit dem Benzin gleich zusammengesetzten Körper; er ist eine gelbliche Flüssigkeit, hat einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch, durchaus verschieden von dem des Camphers. Sie ist leichter, als Wasser, und kocht erst bei + 140°. Sie ist also nicht Benzin, welches bei + 86° kocht, aber sie besteht, gleich diesem, aus 92,35 Kohlenstoff und 7,65 Wasserstoff.

## *Harz mit Kalkerde.*

Fremy hat auch das Harz von Pinusarten mit Kalkerde destillirt, nachdem er durch anhaltendes Erhitzen alles Terpenthinöl daraus auszutreiben gesucht hatte. Wird Harz mit Kalkerde oder Kalkerdehydrat in denselben relativen Verhältnissen, wie bei dem Zucker angeführt wurde, destillirt, so erhält man Wasser und ein ätherartig riechendes Oel. Dieses Oel wird nachher in einem Oelbade, dessen Temperatur so lange bei + 160° unterhalten wird, als noch etwas übergeht, umdestillirt. Der Rückstand ist ein mit Brandharz untermischtes Resinein.

Das Destillat besteht aus 2 besonderen Flüssigkeiten, die auch Terpenthinöl enthalten können, wenn dieses vorher nicht völlig ausgetrieben worden war. Man erkennt dieses dadurch, dass sie beim Auflösen in Alkohol Terpenthinöl ungelöst lassen. Diese beiden Flüssigkeiten können nur durch Destillation geschieden werden, auf die Weise, dass man das zuerst, und das zuletzt Uebergehende jedes besonders auffängt. Die flüchtigere von diesen hat den Namen *Resinon* erhalten. Sie ist eine farblose ätherartige, dünne Flüssigkeit, die einen starken, ätherartigen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, bei + 78° kocht, wie Alkohol brennt, in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether auflöst. Nach der Analyse besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 78,6 | 10 | 78,3 |
| Wasserstoff | 11,6 | 18 | 11,5 |
| Sauerstoff | 9,8 | 1 | 10,2. |

Die weniger flüchtige Flüssigkeit ist *Resineon* genannt

worden. Sie ist weniger dünnflüssig, schmeckt weniger brennend, kocht erst bei + 148°, und ist weniger leicht löslich in Alkohol als das Resinon. Nach Fremy's Analyse besteht sie aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 85,07 | 29 | 85,23 |
| Wasserstoff | 11,20 | 46 | 11,05 |
| Sauerstoff | 3,73 | 1 | 3,71. |

Fremy berechnet, dass 2 At. Harz = $C^{40}H^{64}O^{4}$ gleich sind $C^{10}H^{18}O + C^{29}H^{46}O + CO^{2}$; wenn aber die Analyse des Harzes um 4 At. Wasserstoff in diesen Zahlen unrichtig ist, so ist die Aufstellung ohne Werth.

## Destillationsproducte vom Weinstein

Wird zweifach-weinsaures Kali, in gereinigtem Zustand, der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man, ausser den Gasen, ein braunes brenzliches Oel und ein saures Wasser. 1) *Das brenzliche Oel* ist dunkelbraun und schwerfliessend. Sein Geruch ist so eigenthümlich und von anderen unterscheidbar, dass sich dadurch leicht eine Einmengung von Weinstein oder seiner Säure unter anderen Stoffen erkennen lässt, wenn man sie bis zur anfangenden Zersetzung erhitzt. Auch die bei dieser Operation sich entwickelnden Gase behalten den Geruch von diesem Oel. Das in letzterem enthaltene Brandharz und Brandöl sind noch nicht näher untersucht worden. Dieses brenzliche Oel ist sauer und soll, nach Val. Rose, eine von der sogenannten Brenz-Weinsäure verschiedene Säure enthalten, welche sich mit kohlensaurem Kali ausziehen lässt. Diese Säure wird von Bleisalzen gefällt, und von dem Bleioxyd getrennt, schiesst sie in Nadeln an, deren Auflösung in der Auflösung von Chlorcalcium und Gyps nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag bewirkt. Sie fällt das salpetersaure Quecksilberoxyd und Oxydul, nicht aber das essigsaure Silberoxyd. Das essigsaure Bleioxyd wird von der freien Säure stark und sogleich gefällt, während dagegen die Brenz-Weinsäure diesen Niederschlag erst nach einer Weile, und zwar krystallinisch bewirkt. 2) *Die saure Flüssigkeit* enthält eine Auflösung von Brenz-Weinsäure und von Essigsäure, chemisch ver-

bunden mit brenzlichem Oel, wodurch sie sauer und braun ist. Sie hat den eigenthümlichen Geruch des brenzlichen Oeles und einen brennenden Geschmack. Beim Abdampfen liefert sie braune Krystalle von Brenz-Weinsäure.

Destillirt man rohen Weinstein, so bekommt man dieselben Producte, nämlich Oel und saures Wasser; das Oel ist dasselbe, aber die Flüssigkeit enthält nicht Brenz-Weinsäure, sondern statt deren eine kleine Menge Ammoniak, gebildet aus dem Pflanzeneiweiss und vielleicht auch Pflanzenleim, die sich während der Gährung des Weins abgesetzt haben. Diese saure Flüssigkeit wird in der Heilkunde gebraucht und in der schwedischen Pharmacopoë *Liquor pyrotartaricus* genannt.

Der Rückstand von der Destillation des Weinsteins ist ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, welches letztere durch Auslaugen daraus gewonnen wird. Wird diese Destillation in einem Gefässe vorgenommen, welches eine sehr hohe Temperatur ertragen kann, z. B. in einem Gefässe von Schmiedeeisen, so erhält man, nachdem alle bei der Rothglühhitze verflüchtigbaren Stoffe übergegangen sind, bei einer bis zum intensiven Weissglühen verstärkten Hitze, Kalium in metallischer Form, und diese Methode, dieses Metall zu gewinnen, ist nunmehr als die am leichtesten ausführbare und zugleich wohlfeilste anerkannt. Bekanntlich gibt unter solchen Umständen ein Gemenge von kohlensaurem Kali und so viel Kohle, dass die Masse nicht flüssig werden kann, dieselben Producte, so dass diese Eigenschaft nicht etwa ausschliesslich der Weinsteinkohle zukommt; indessen hat das von Weinstein erhaltene Gemenge den Vorzug, dass in demselben Kohle und Salz inniger vermischt sind, als dies auf andere Weise zu bewirken möglich wäre. Ausser dem Kalium wird bei dieser Gelegenheit noch eine Substanz gebildet, welche in Gestalt eines dicken weissen Rauchs entweicht, der beim Anzünden mit einer leuchtenden, rauchigen und funkensprühenden Flamme brennt. Wird dieser Rauch durch mehrere, mit einander in Verbindung stehende Flaschen geleitet, so setzt sich die mechanisch damit fortgeführte Substanz in Gestalt dunkelgrauer oder fast schwarzer Flocken ab. Der grösste Theil davon verdichtet sich in der kupfernen Vorlage mit dem Kalium, aber

aber ein anderer Theil folgt dem Gas, und kann aufgesammelt werden, wenn dieses durch abgekühltes Petroleum in zwei hinter einander befindlichen Flaschen geleitet wird; was in dem weggehenden Gas noch zurückbleibt, wird in Wasser aufgefangen, durch welches man zuletzt das Gas leitet. Hierdurch wird es zersetzt unter Bildung eines gelben Kalisalzes, welches durch Verdunstung des Wassers zu erhalten ist, und worüber weiter unten das Nähere.

In der kupfernen Vorlage ist der schwarze Körper mit dem erhaltenen Kalium gemengt, in der ersten Petroleumflasche enthält er sehr wenig Kalium, und in der zweiten ist er ganz rein. Es ist dies ein sehr merkwürdiger Körper, sowohl hinsichtlich seiner noch nicht ausgemittelten Zusammensetzung, als auch hinsichtlich der Producte, welche durch Einwirkung von Wasser daraus hervorgebracht werden. Liebig hat gezeigt, dass er Kalium, Kohlenstoff und Sauerstoff enthält, und dass er auch erhalten wird, wenn man Kalium in einem Strom von kohlensäurefreiem Kohlenoxydgas geschmolzen erhält. Aus den Producten, die bei seiner Oxydation auf Kosten von Wasser entstehen, wobei sich ein Kohlenwasserstoffgas entwickelt, vermuthet Liebig, dass er eine Verbindung von 1 oder 2 At. Kalium mit 7 At. Kohlenoxyd sein könne. Da jedoch diese Annahme nur auf vermutheten relativen Proportionen der bei der Einwirkung des Wassers gebildeten Producte beruht, so legt er weiter kein Gewicht darauf. Dass das Kalium darin nicht oxydirt enthalten ist, wird daraus klar, dass er durch Wasser unter Entwickelung von Wasserstoffgas oxydirt wird.

Leopold Gmelin hatte zuerst auf diesen Körper aufmerksam gemacht bei Untersuchung der Producte, die durch seine Oxydation in Wasser entstehen. Er fand, dass er im Wasser ein Wasserstoffgas entwickelte, welches, wie ölbildendes Gas, mit einer klaren, leuchtenden Flamme brannte, und dass das Wasser dabei eine rothgelbe Lösung bildete, worin sich ein cochenillrothes Pulver aufgeschlämmt befand, welches durch Filtration abgeschieden werden konnte. Die Lösung, langsam verdunstet, wurde gelb, und setzte zuerst ein gelbes Kalisalz ab, von dem er nachwies, dass es eine eigenthümliche, vorher unbekannt gewesene, aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzte Säure enthält, welche er

*Krokonsäure* (von κροκον, Safran) nannte, wegen ihrer Eigenschaft, safrangelbe Salze zu bilden; nachher schoss ein farbloses Salz an, welches oxalsaures Kali war, und in der Mutterlauge blieb kohlensaures Kali zurück.

Das rothe Pulver war, wie er fand, ebenfalls ein Kalisalz von einem unbekannten Körper, welcher durch doppelte Zersetzung auf andere Basen übertragen werden konnte, und von dem er vermuthete, dass er, gleich dem vorhergehenden, eine aus Kohlenstoff und Sauerstoff, aber in anderen Verhältnissen zusammengesetzte Säure sein könne. Diese Ansicht, für deren nähere Erforschung Gmelin keine weiteren Versuche anstellte, ist später von Heller vollkommen bestätigt worden. Dieser hat gezeigt, dass der schwarze Körper, von jeder fremden Einmischung befreit und dem Einfluss feuchter Luft ausgesetzt, gänzlich in ein rothes Kalisalz verwandelt wird, welches in Wasser schwerlöslich ist und eine eigenthümliche Säure enthält, die er *Rhodizinsäure* genannt hat, von ῥοδιζειν, röthen, wegen ihrer Eigenschaft, rothe Salze zu bilden *). Lässt man die Lösung dieses Salzes einige Zeit an der Luft stehen, oder verdunstet man sie langsam, so geht es darin über in ein Gemenge von krokonsaurem und oxalsaurem Kali. Nach dieser Uebersicht komme ich nun zur besonderen Beschreibung dieser Körper.

*Der schwarze kaliumhaltige Körper* kann, so lange seine Zusammensetzung nicht bekannt ist, natürlicherweise keinen Namen erhalten. Heller nennt ihn Kohlenoxydkali. Bei der Bereitung des Kaliums wird er am sichersten rein erhalten, wenn man das, was sich in der letzten Petroleumflasche abgesetzt hat, aufsammelt. Man filtrirt das Petroleum davon ab, presst den Rückstand wohl aus, wäscht die letzten Reste des Oels mit wasserfreiem Aether oder Alkohol ab, und trocknet ihn in wasserfreier Luft. Die mit Kalium gemengten Portionen befreit man so viel wie möglich durch Auslesen von Kalium, reibt sie darauf mit Petroleum in einem Mörser, wobei das Kalium platt gedrückt und der schwarze Körper in ein feines Pulver zertheilt wird, welches abgeschlämmt werden kann, worauf man die Kalium-Plättchen

*) Heller nennt sie eigentlich Rhodizonsäure, abgeleitet von ῥοδιζω, ich röthe, was nach meiner Ansicht einer kleinen Berichtigung bedarf.

aus dem Rückstande ausliest, der dann von Neuem gerieben und abgeschlämmt wird. Auf diese Weise erhält man ihn zwar nicht völlig rein von freiem Kalium, aber doch anwendbar zur Bereitung der erwähnten neuen Salze.

In der kupfernen Vorlage sammelt sich bei der Bereitung des Kaliums die grösste Portion von diesem Körper an, aber Heller bemerkt, dass er hier mit einer anderen, ebenfalls schwarzen Masse vermischt sei, welche die Eigenschaft besitzt, bei der Oxydation auf Kosten des Wassers eine braune, extractähnliche Masse, von anderer Natur, als das rothe und gelbe Salz, zu geben, und welche bei der Oxydation der ganzen Masse in Wasser in der Mutterlauge zurückbleibt, nachdem jene Salze daraus angeschossen sind. Aber dieser schwarze Körper und die Producte seiner Oxydation sind bis jetzt noch gar nicht untersucht worden, wiewohl auch ihre Kenntniss wahrscheinlich von Wichtigkeit wäre.

Heller erwähnt noch einer anderen Art, den schwarzen Körper frei von Kalium zu bekommen; man soll nämlich bei der Bereitung des Kaliums einen so grossen Ueberschuss von Kohle gegen das kohlensaure Kali nehmen, dass kein Kalium übergeht, sondern dass dieses mit Kohle verbunden in dem eisernen Gefäss zurückbleibt, wobei sich nur der schwarze Körper in der Vorlage ansammelt. Fängt man ihn dann auf, ohne Petroleum in der Vorlage zu haben, so bekommt man ihn sogleich rein und trocken. Allein dies kann sehr gefährlich werden, denn in diesem Zustande hat er eine Neigung zu explodiren, so dass er beim Herausnehmen aus der Vorlage diese leicht zerschlägt und heftige Verletzungen bewirken kann, weshalb es immer am besten ist, ihn in Petroleum aufzufangen.

Ausserdem kann er hervorgebracht werden, wenn man Kalium in einem gläsernen Gefäss in einem Strom von trocknem und reinem Kohlenoxydgas erhitzt. Gewisse Arten von Glas benetzen sich dabei mit Kalium, welches sich nach allen Richtungen über die Oberfläche des Glases ausbreitet. Es breitet sich dabei in eine dünne Schicht mit grosser Oberfläche aus, die sich leicht mit Kohlenoxydgas sättigt. Breitet es sich aber nicht aus, sondern bleibt es kugelförmig, so glückt es selten, dasselbe mit dem Gas gesättigt zu erhalten, wenn

man es nicht so stark erhitzt, dass es sich von Innen aus verflüchtigt. In jeder Beziehung ist diese Bereitungsmethode unnöthig kostbar, da er bei der Bereitung des Kaliums in so grosser Menge erhalten wird. Das Kalium wird bei der ersten Einwirkung des Kohlenoxydgases grün und darauf allmälig dunkler, bis es sich in eine schwarze, zusammenhängende Masse verwandelt hat, die sich ziemlich leicht von dem Glase ablösen lässt. Bei der Vereinigung findet keine Feuererscheinung statt.

Die Eigenschaften dieses Körpers sind wenig bekannt. So lange er noch warm ist, hat er die gefahrvolle Eigenschaft, beim Hinzukommen eines fremden Körpers leicht und mit starkem Knall zu explodiren, wobei nicht die ganze Masse an der Explosion Theil nimmt, sondern ein Theil mit Funkensprühen brennend umhergeworfen wird, während ein anderer Theil unverändert zurückbleibt. Worin diese Explosion besteht, und welche gasförmige Stoffe dabei mit so grosser Heftigkeit entwickelt werden, ist nicht bekannt. Nachdem er kalt ist, kann man ihn in Wasser werfen, ohne Gefahr einer Entzündung, wenn er frei von freiem Kalium ist. Wie er sich zu wasserfreier Luft, in Sauerstoffgas, zu Schwefel, Phosphor, Salzbildern und anderen Körpern verhält, ist nicht untersucht.

Wie erwähnt, ist seine Zusammensetzung noch nicht ausgemittelt. Aber die Kenntniss derselben ist von grösster theoretischer Wichtigkeit. Er repräsentirt vermuthlich eine Klasse von Verbindungen, von welchen wir erst durch ihn einen Begriff erhalten. Ohne diese Kenntniss wissen wir noch nicht die richtige Erklärung der Kalium-Reduction durch Kohle aus kohlensaurem Kali. Es ist sehr wahrscheinlich, dass seine Bildung dabei eine wesentliche Bedingung ist. 2 Atomgewichte Kohle reduciren 1 At. kohlensaures Kali zu 1 At. Kalium und 3 At. Kohlenoxydgas. Da wir nun wissen, dass Kalium und Kohlenoxydgas sich in höherer Temperatur mit einander verbinden, so muss daraus folgen, dass das Kalium in dieser Verbindung mehr als 3 At. Kohlenoxydgas aufnimmt, weil sonst nur diese Verbindung entstehen würde. Nimmt es 6 At. Kohlenoxydgas auf, so bekommt man die Hälfte des Kaliums frei, nimmt es noch mehr auf, so vergrössert sich die Menge des freien Kaliums in demselben

Verhältniss. Die Bestimmung der Zusammensetzung dieses Körpers glückt ohne Zweifel am besten durch Wägung des Kaliums vor und nach der Sättigung mit Kohlenoxydgas, und Verbrennung der Verbindung in Sauerstoffgas zu kohlensaurem Kali und Kohlensäuregas. Erst wenn die relativen Proportionen der Bestandtheile bekannt sind, kann es sich der Mühe lohnen, über die Art ihrer Zusammenpaarung eine Vermuthung auszusprechen.

In wasserhaltiger Luft verwandelt er sich allmälig in rhodizinsaures Kali, wobei er roth oder bisweilen schwarzbraun wird. In Wasser oxydirt er sich zu derselben Verbindung unter Entwickelung von Kohlenwasserstoff. **Heller** gibt folgende Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes.

Nachdem man den schwarzen Körper abgeschlämmt und derselbe sich zu Boden gesetzt hat, wird das Petroleum abgegossen; man sammelt ihn nun auf einem Filtrum, lässt das Petroleum abtropfen, presst ihn zwischen vielfach zusammengelegtem Löschpapier, und rührt die gepresste Masse mit starkem Alkohol an. Die kleine Menge von Wasser, welche dieser enthält, oxydirt den Rückstand von Kalium darin zu Kalihydrat, und wirkt auch auf den schwarzen Körper, welcher die braune extractähnliche Substanz liefert, die vom Alkohol aufgelöst wird, so wie sie sich bildet. Sobald die Gasentwickelung aufgehört und der Alkohol sich geklärt hat, wechselt man ihn mit anderem Alkohol, und fährt mit dieser Erneuerung des Alkohols fort, so lange man findet, dass er alkalisch oder gefärbt wird. Wenn dies nicht mehr stattfindet, wird der zuletzt aufgegossene Alkohol abgegossen und die feuchte Masse auf Glas oder Porcellan ausgebreitet und dem Einfluss der Luft überlassen; hierbei verwandelt er sich allmälig in ein rothes Pulver, welches an verschiedenen Stellen verschiedene Nüançen hat. Dies ist nun neutrales rhodizinsaures Kali, ohne Rückstand in vielem Wasser auflöslich.

Lässt man den schwarzen Körper sich in flüssigem Wasser oxydiren, so ändert er sich ebenfalls in rhodizinsaures Kali um, unter Entwickelung einer brennbaren Gasart; ein Theil des neu gebildeten Salzes löst sich dabei mit rothgelber Farbe in dem Wasser auf, ein anderer bleibt in Gestalt eines cochenillrothen Pulvers ungelöst, welches sich jedoch in noch

mehr Wasser auflöst, ohne Zurücklassung von Kohle. L letztere findet jedoch mit der Verbindung statt, welche kün lich durch Erhitzen von Kalium in Kohlenoxydgas gebil worden ist, wiewohl die ungelöste Menge von Kohle se gering ist. Wenn gleich die Einwirkung des Wassers a den schwarzen Körper viel schneller vor sich geht, als d der Feuchtigkeit der Luft, so zieht man doch den letzter Weg vor, aus dem Grunde, weil das Salz, einmal in Wa ser aufgelöst, nach nicht sehr langer Zeit in krokonsaur und oxalsaures Kali übergeht, und man erhält ist nichts an deres als diese, wenn der schwarze Körper durch Alkoh nicht völlig von freiem Kalium befreit worden war, welche sich dann bei der Auflösung in Hydrat verwandelt, das di Verwandlung beschleunigt.

Das Gas, welches hierbei entwickelt wird, enthält *Kohlenstoff* und Wasserstoff. Heller gibt an, dass zuerst ölbildendes Gas komme und hierauf Kohlenoxydgas, welches mit blauer Flamme verbrenne. Diese Beobachtung würde, wenn sie richtig ist, darlegen, dass zuerst eine Verbindung entstände unter Entwickelung von Kohlenwasserstoff, und dass diese hierauf, wenn die Flüssigkeit davon eine gewisse Portion aufgelöst hat, zersetzt zu werden anfange mit Entwickelung von Kohlenoxydgas; denn, wenn die Entwickelung der Gase auf der Bildung eines und desselben Products beruhte, so würden sie sich gleichzeitig und vermischt entwickeln.

Edmund Davy, welcher diesem Gase eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat, glaubt gefunden zu haben, dass es ein eigner Kohlenwasserstoff ist, welcher mehr Kohlenstoff als das ölbildende Gas enthalte. Bei der Aufbewahrung über Quecksilber bleibt es unverändert. Wasser nimmt davon sein gleiches Volum auf, durch Kochen kann es wieder unverändert ausgetrieben werden, wodurch es rein von anderen eingemischten Gasen erhalten wird. Es soll mit einem klarerem Licht, als das ölbildende Gas verbrennen. Eine besonders auszeichnende Eigenschaft ist, dass es, mit Chlorgas vermischt, keine ölähnliche ätherartige Verbindung bildet, sondern sich entzündet, und unter Absetzung von Kohle mit röthlichem Licht verbrennt. Diese Entzündung durch Chlorgas findet auch im Dunkeln statt. Hindurch geleitete elektrische Funken scheiden Kohle ab, und

lassen das Volum des Gases unverändert. Nach Davy's Verbrennungsversuchen soll 1 Volum von diesem Gas zu seiner Verbrennung 2½ Vol. Sauerstoffgas verbrauchen und 2 Vol. Kohlensäuregas bilden. Daraus folgt, dass es aus 1 Vol. Kohlengas und 1 Vol. Wasserstoffgas, verdichtet zu 1 Vol. Kohlenwasserstoffgas, bestehen muss; denn 1 Vol. Kohlengas gibt mit 2 Vol. Sauerstoffgas 2 Vol. Kohlensäuregas, und 1 Vol. Wasserstoffgas bildet mit ½ Vol. Sauerstoffgas Wasser. Dieses Gas ist also CH, und hat 0,9116 spec. Gewicht. Dies aber ist die Zusammensetzung und das spec. Gewicht des Formyls. Künftige Versuche werden ohne Zweifel ausweisen, ob es mit Chlor, Brom, Sauerstoff und anderen Reagentien, bei geeigneten Vorkehrungen zur Vermeidung von Verbrennungs-Erscheinungen, Formylverbindungen bildet. Es hat eine gleiche procentische Zusammensetzung mit dem coërcibelen Gas, welches Faraday in den Brandölen (S. 660) condensirt fand; aber dieses ist 3 Mal schwerer und besteht aus $C^3H^3$.

## *Rhodizinsäure.*

Diese Säure wird aus dem festen Kalisalz auf die Weise erhalten, dass man es mit einer kleinen Menge wasserfreien Alkohols übergiesst, worin es unlöslich ist, und dazu Schwefelsäure mischt, die vorher mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt worden ist, damit sie nicht schwefelsaures Aethyloxyd bilde. Man digerirt das Gemisch gelinde, wobei sich die Schwefelsäure mit dem Kali verbindet, während sich die Rhodizinsäure ohne Farbe in der Flüssigkeit auflöst. Ist ein Ueberschuss von Schwefelsäure hinzugekommen, so kann dieser weggenommen werden, entweder durch mehr hinzugefügtes Kalisalz, oder durch Eintropfen von Barytwasser, womit man aufhört, wenn der anfänglich weisse Niederschlag durch blassroth in schön carminroth übergeht. Die Flüssigkeit liefert nach dem Verdunsten bis zu einer gewissen Concentration farblose Nadeln oder Körner von Rhodizinsäure. Ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure ist dabei unschädlich, weil er in der Mutterlauge zurückbleibt.

Diese Krystalle haben folgende Eigenschaften: Sie schmecken säuerlich, zusammenziehend, besitzen keinen Geruch, röthen Lackmus, werden in der Luft nicht verändert,

ertragen + 100° ohne Veränderung, werden aber in höherer Temperatur zerstört, wobei sie erst grau werden und sich, ohne Rückstand zu lassen, in flüchtige Producte verwandeln. Aber diese flüchtigen Producte sind nicht untersucht worden, es ist nicht einmal angegeben, ob sich Wasser darunter befindet, so dass es unbekannt ist, ob die Krystalle wasserfreie oder wasserhaltige Rhodizinsäure sind. Im letzteren Falle wäre es ein bemerkenswerther Umstand, dass rhodizinsaures Wasser farblos wäre, während alle anderen rhodizinsauren Verbindungen gefärbt sind. Die feste Säure ist ohne Farbe in Wasser, Alkohol und Aether auflöslich. Die Lösung in Alkohol konnte lange verwahrt werden, ohne dass sich Zeichen von Zersetzung zu erkennen gaben. Wird eine Lösung der Säure auf die Haut getropft, so entsteht ein rother, in Wasser auflöslicher Fleck, vermuthlich durch milchsaures Alkali, dessen Säure theilweise von der Rhodizinsäure ausgetrieben wird. Dasselbe soll sich auch auf Papier zeigen, vermuthlich durch Zersetzung des darin zurückgebliebenen Alauns. Concentrirte Säuren zerstören die Rhodizinsäure sogleich.

Heller analysirte die Verbindung mit Bleioxyd, welche durch Vermischung einer frischen Auflösung von rhodizinsaurem Kali mit einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd erhalten wird. Bei der Verbrennung zeigte sich kein Wasser und das Resultat des Versuchs war:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 4,670 | 3 | 4,667 |
| Sauerstoff | 16,425 | 8 | 16,285 |
| Blei | 78,905 | 3 | 79,048. |

Zieht man für 3 Atome Blei 3 At. Sauerstoff ab, so bleibt für die Bestandtheile der Rhodizinsäure $3C + 5O$, was gibt:

| | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 3 | 31,443 |
| Sauerstoff | 5 | 68,557. |

Hiernach wäre ihr Atom $C^3O^5$ = 729,314. Da das Bleisalz ein basisches zu sein schien, so wurde die Sättigungscapacität der Säure durch die Analyse des Kalisalzes bestimmt, welches aus $2\dot{K} + C^3O^5$ zusammengesetzt gefunden wurde; demzufolge also diese Säure, gleich der Phosphorsäure und Arseniksäure, die ebenfalls 5 At. Sauerstoff enthalten, 2 At. Basis sättigen würde, deren Sauerstoff ²/₅ von

dem der Säure betrüge. Aber nach späteren Versuchen von Thaulow ist diese Säure anders zusammengesetzt. Nach ihm enthält das Bleisalz:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 9,47 | 7 | 9,87 |
| Sauerstoff | 14,36 | 7 | 12,93 |
| Bleioxyd | 76,17 | 3 | 77,20. |

Hiernach wäre ihr Atom $C^7 O^7$ = 1235,045 und sie würde 43,32 Proc. Kohlenstoff und 56,68 Proc. Sauerstoff enthalten, d. h. mit dem Kohlenoxydgas gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Heller hat die Bildung des rhodizinsauren Kali's aus der schwarzen Masse auf folgende Weise zu erklären gesucht: Er nimmt Liebig's Vermuthung, dass der schwarze Körper aus $2K + 7\dot{C}$ bestehen könne, als richtig an. 2 At. Kalium zersetzen 2 At. Wasser, dessen Wasserstoff sich mit 2 At. Kohlenstoff in $2CH^2$ verwandelt, wobei $2\dot{C}$ aus der Verbindung gasförmig abgeschieden werden. Nachdem auf diese Weise 4 At. Kohlenstoff und 2 At. Sauerstoff verbraucht worden sind, bleiben 2 At. Kali mit $3C + 5O$, d. i. 1 At. rhodizinsaures Kali, übrig. Aber diese Erklärung ist unrichtig, wenn der schwarze Körper eine andere Zusammensetzung, oder das entwickelte Gas die von Davy angegebene Zusammensetzung hat, und kann also für nichts anderes genommen werden, als für eine Vermuthung, die sich auf die vermuthete Zusammensetzung des schwarzen Körpers gründet.

Die Salze der Rhodizinsäure sind roth, mit den ungefärbten Basen oft schön blut- oder carminroth, wenn sie mechanisch fein zertheilt sind. In stärkerer Aggregation oder in krystallinischem Zustande sind sie dunkelbraun bis schwarz, sie werden aber durch Reiben roth. Einige dieser Salze zeigen durch Druck mit einem polirten Körper einen grünen Metallglanz, ähnlich den grünen Flügeldecken gewisser Käfer. Sie zeigen kaum Spuren von Krystallisation und werden beim Verdunsten ihrer Lösung immer in formlosen Massen erhalten. Die in Alkohol unlöslichen Salze werden am besten hervorgebracht, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol entweder mit dem Hydrat oder der Chlorverbindung oder mit dem essigsauren Salz der Base vermischt, worauf

das rhodizinsaure Salz allmälig in Gestalt eines mehr oder weniger schön rothen Pulvers niederfällt, welches man nachher auf dem Filtrum mit Alkohol wäscht. Die in Wasser unlöslichen rhodizinsauren Salze werden durch doppelte Zersetzung mit rhodizinsaurem Kali gebildet. Die Lösung in Wasser und Alkohol der in diesen löslichen Salze ist rothgelb. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden werden, im Wasser aufgelöst, allmälig, oft innerhalb weniger Stunden zersetzt; dabei wird die Lösuug gelb oder, wenn sie sehr verdünnt ist, farblos, und enthält dann Krokonsäure und Oxalsäure. Die Lösungen der Salze von anderen Basen erleiden nicht diese Veränderung. Die Gegenwart von überschüssigem, freiem kaustischen Alkali, auch von Ammoniak oder einer alkalischen Erde', beschleunigen diese Verwandlung, so dass sie in wenigen Augenblicken erfolgt, und üben sie auf die Salze auch der Basen aus, die sich für sich nicht verändern. In trockner Form können sie unverändert aufbewahrt werden, und das Licht hat keinen Einfluss auf sie. Einige hellere rothe Salze werden mit der Zeit dunkler, was Heller von einer stärkeren Aggregation ableitet. Bei der trocknen Destillation werden sie zersetzt, mehrentheils ohne Verglimmungs-Erscheinung; sie werden dabei grau, schwarz und lassen die Base mit Kohlensäure verbunden oder frei oder reducirt zurück, je nach ihrer verschiedenen Natur. Was dabei weggeht, ist nicht untersucht. Durch stärkere Säuren werden sie zersetzt, wobei die Farbe verschwindet.

Das *Kalisalz* wird auf die oben angeführte Weise erhalten; das Oxydationsproduct des schwarzen Körpers besteht dabei öfters aus einem Gemisch von einem hellrothen, und einem dunkler rothen Pulver und von schwarzen, in's Grüne schillernden Körnern, die krystallinische Textur zu haben scheinen. Alles dies ist jedoch ein und dasselbe Salz in verschieden dichtem Aggregat-Zustande. Das Salz fühlt sich zart an, hat keinen besonderen Geschmak und färbt den Speichel rothgelb. Es ist in Wasser löslich, aber nicht in Alkohol und Aether. Die Lösung in Wasser geht allmälig in krokonsaures und oxalsaures Kali über. Die Umwandlung geht oft schon innerhalb 5 bis 6 Stunden vor sich. Dampft man eine kleine Menge Lösung rasch ab, so bleibt der grösste Theil unverändert. So lange die Lösung noch

unverändert ist, gibt sie mit Kalksalzen einen rothen Niederschlag, der in Wasser oder verdünnter Salzsäure löslich ist; nachdem sie aber sich zu verändern angefangen hat, fällt zugleich krokonsaurer und oxalsaurer Kalk nieder, der zurückbleibt, wenn die rhodizinsaure Kalkerde aufgelöst wird.

Das *Natronsalz* ist dunkler roth, als das vorhergehende, und trocken chocoladebraun. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das *Lithionsalz* ist noch dunkler. Seine Lösung in Wasser setzt bei dem Uebergang in krokonsaures Salz ein violettes Pulver ab. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich.

Das *Ammoniaksalz* ist dunkel, gleicht dem vorhergehenden, und ist unlöslich in Alkohol.

Das *Barytsalz* fällt carminroth nieder beim Vermischen der Lösung der Säure in Alkohol mit einer Lösung von Chlorbarium in Alkohol; es setzt sich erst nach einer Weile ab. Auf ein Filtrum genommen und getrocknet, hat es grünen Metallglanz. Mit Barytwasser aus der Lösung der Säure in Alkohol gefällt, ist es blutroth, und mit Chlorbarium aus der Lösung des Kalisalzes in Wasser gefällt dunkelroth. Es ist unlöslich in Wasser.

Das *Strontiansalz*, mit Chlorstrontium aus der Lösung der Säure in Alkohol gefällt, ist von allen diesen Salzen das am schönsten gefärbte; auch das, was durch Fällung des Kalisalzes mit Chlorstrontium erhalten wird, ist schön roth und wird beim Trocknen grün. In Wasser ist es etwas löslich.

Das *Kalksalz* ist blutroth, löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol.

Das *Talksalz* ist granatroth und sowohl in Wasser, als Alkohol löslich.

Das *Thonerdesalz* ist ein braunes unlösliches Pulver.

Die *Salze der Beryllerde und Zirkonerde* werden am besten erhalten, wenn man die Lösung der Säure in Alkohol mit dem Hydrat dieser beiden Erden sättigt. Beide lösen sich nicht unbedeutend sowohl in Wasser, als auch in Alkohol auf, und werden durch Verdunstung erhalten. Das erstere bildet dann eine chocoladebraune, das letztere eine granatrothe Masse.

Die *Salze von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kobaltoxyd* und *Nickeloxyd* werden auf gleiche Weise hervorgebracht,

oder auch durch Vermischung ihrer essigsauren Salze mit der Lösung der Säure in Alkohol. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, die Lösung ist gelb, aber die nach der Verdunstung zurückbleibende Salzmasse ist von dem Nickelsalz braun und von den drei anderen Salzen roth.

Die *Salze der Eisenoxyde* sind in Alkohol und Wasser mit brauner Farbe löslich.

Das *Bleioxydsalz* fällt mit kermesrother Farbe nieder, wenn das Kalisalz mit essigsaurem Bleioxyd vermischt wird. Nachdem es sich gesammelt hat, ist es chocoladebraun. Es ist unlöslich im Wasser und Alkohol. Ob daraus ein neutrales Salz durch eine Auflösung der Säure hervorgebracht werden kann, ist nicht untersucht. Das von Thaulow analysirte Salz war durch Fällung einer mit Essigsäure sauer gemachten Lösung des Kalisalzes erhalten.

Die *Salze der Zinnoxyde* fallen kermesroth nieder und lösen sich etwas in Wasser, aber nicht in Alkohol.

Das *Wismuthoxydsalz*, erhalten durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Wismuthoxyd, fällt gelb nieder und ist vielleicht eine veränderte Verbindung.

Das *Uranoxydsalz* ist blutroth und in Wasser und Alkohol leichtlöslich.

Das *Kupferoxydsalz* fällt chocoladebraun nieder, wenn man ein Kupferoxydsalz mit der Auflösung des Kalisalzes vermischt; aber es bleibt davon viel in der Flüssigkeit aufgelöst, aus der es sich beim Verdunsten absetzt.

Das *Silberoxydsalz* ist dunkelbraun, schwärzt sich am Lichte und löst sich etwas in Wasser.

Das *Quecksilberoxydulsalz* fällt durch doppelte Zersetzung kermesroth nieder, wird aber bald darauf braun und dann gelb. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol.

Das *Quecksilberoxydsalz* verhält sich ebenso.

Das *Hydrat der Titansäure* und *tellurige Säure* werden von der Lösung der Säure in Alkohol aufgelöst und lassen nach dem Verdunsten des Alkohols einen rothen Rückstand.

Mit *vegetabilischen Salzen* bildet die Rhodizinsäure hyacinthrothe Salze, die sich mit gelber Farbe in Wasser und Alkohol auflösen.

## *Krokonsäure.*

Wir haben gesehen, dass die rhodizinsauren Salze der Alkalien, so wie die Salze mit Baryterde, Strontianerde und Kalkerde, in Wasser aufgelöst, im Verlauf einiger Stunden in ein Gemenge von einem krokonsauren und einem oxalsauren Salz dieser Basen übergehen. Gelinde Wärme beschleunigt diesen Uebergang. Ein Ueberschuss von Alkali bringt ihn sogleich hervor.

Die Erklärung des Vorgangs muss natürlich aus der sicheren Kenntniss der Zusammensetzung dieser Säuren folgen, aber die Beschaffenheit und relative Menge der Producte scheinen noch nicht mit solcher Genauigkeit untersucht zu sein, dass über diese Veränderung eine sichere Berechnung gemacht werden könnte. Die von Heller gegebene Erklärung ist zu unwahrscheinlich, um angenommen werden zu können. Er glaubt, dass 3 Atome rhodizinsaures Kali in 1 At. krokonsaures und 2 At. oxalsaures Kali verwandelt würden; aber dabei bleibt die Hälfte des Kali's, oder 3 At., und ⅓ des Sauerstoffs oder 5 At. frei, wogegen alle chemische Erfahrung ist, und dem ausserdem dadurch widersprochen wird, dass niemals dabei eine Entwickelung von Sauerstoffgas wahrgenommen worden ist. Auch weiss man andererseits nicht, ob dabei eine Absorption von Sauerstoff sattfindet. Nach der von Thaulow gegebenen Zusammensetzung der Rhodizinsäure dagegen, würde 1 At. dieser Säure $= C^7O^7$, gerade auf zerfallen in 1 At. Oxalsäure und 1 At. Krokonsäure. In der Flüssigkeit, woraus das krokonsaure Kali angeschossen war, fand Gmelin kohlensaures Kali neben dem oxalsauren Kali. Da er aber den schwarzen Körper nicht kaliumfrei hatte, so lässt sich daraus nichts entnehmen. Heller sagt nichts von kohlensaurem Kali.

Die Krokonsäure wird, nach Gmelin, am besten rein erhalten, wenn man das durch Auflösen und Umkrystallisiren gereinigte Kalisalz in gepulvertem Zustand mit wasserfreiem Alkohol übergiesst, der zuvor mit Schwefelsäure von 1,78 spec. Gewicht (um die Bildung von Weinschwefelsäure zu vermeiden), und zwar in einer zur gänzlichen Zersetzung des Salzes unzureichenden Menge, vermischt worden ist. Nach mehrstündiger gelinder Digestion und öfterem Um-

schütteln, versucht man, ob ein Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr eine Auflösung von Chlorbarium fällt, und ist dies nicht mehr der Fall, so filtrirt man die gelbe Auflösung ab, und lässt sie durch freiwillige Verdunstung eintrocknen; die Säure bleibt dann als ein gelbes Pulver zurück; es wird in wenig Wasser aufgelöst und wieder freiwillig verdunsten gelassen, wo dann die Säure in pomeranzengelben, durchsichtigen, theils körnigen, theils feinen, prismatischen Krystallen anschiesst. Sie ist ohne Geruch, schmeckt stark sauer, zugleich zusammenziehend wie ein Eisensalz, und röthet das Lackmuspapier. Ob diese Krystalle chemisch gebundenes Wasser enthalten, ist nicht untersucht. Bei + 100° verändert sie sich nicht, aber bei stärkerer Hitze zersetzt sie sich und verkohlt, und die hierbei zurückbleibende Kohle verbrennt ohne Rückstand. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether. Sie ist mit übereinstimmenden Resultaten von Gmelin, Liebig und Heller analysirt worden, und besteht aus:

| | Atome. | Procente. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 5 | 48,8615 |
| Sauerstoff | 4 | 51,1385. |

Ihr Atomgewicht ist = 782,19 und ihre Sättigungscapacität 12,784 oder ¼ von ihrem Sauerstoffgehalt. Bis jetzt hat man nur einen Verbindungsgrad derselben mit Basen kennen gelernt.

Wir haben also eine ganze Reihe von Körpern, die als Säuren von Kohlenstoff mit Sauerstoff betrachtet werden können, nämlich:

| | |
|---|---|
| Kohlensäure | $= C + 2O$ |
| Oxalsäure | $= 2C + 3O$ |
| Honigsteinsäure | $= 4C + 3O$ |
| Rhodizinsäure | $= 3C + 5O$ (?) |
| Krokonsäure | $= 5C + 4O$. |

Nur die erste von diesen gehört der eigentlichen unorganischen Natur an, alle übrigen sind nach Verhältnissen zusammengesetzt, welche in der organischen Natur vorkommen und gleichartig mit denen sind, welche entstehen würden, wenn aus einer Säure, deren Radical aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht, die Atome des letzteren weggenommen werden.

Die Salze der Krokonsäure zeichnen sich durch eine rothgelbe oder citronengelbe Farbe aus. Mehrere davon sind

unauflöslich, und im Glühen werden sie alle zerstört. Salpetersäure, Chlor und Schwefelwasserstoff scheinen bei ihrer Einwirkung auf dieselben neue Verbindungen mit den Bestandtheilen der Säure hervorzubringen, welche vielleicht eigene Säuren sind, und worüber noch einige Worte weiter unten.

*Krokonsaures Kali*, $\dot{K}C^5O^4$, ist das einzige, bis jetzt näher untersuchte Salz. Es krystallisirt in rothgelben, durchsichtigen, feinen Nadeln, die theils 4seitig sind, mit Winkeln von 106° und 74°, theils 6seitig durch Abstumpfung der schärferen Kanten, mit 2 Winkeln von 106° und 4 von 127°. Es ist vollkommen neutral und schmeckt dem Salpeter nicht unähnlich. Bei gelinder Wärme verwittert es und verliert sein Krystallwasser, welches 2 Atome beträgt, wobei es undurchsichtig und blass citronengelb wird. Wird es noch etwas stärker, aber nicht zum Glühen erhitzt, so entsteht ein lebhaftes Verglimmen, welches sich in einem Augenblick durch die ganze Masse des Salzes fortpflanzt. Das Salz ist dann schwarz geworden und besteht nun aus einem Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali. Diese Erscheinung findet auch statt, wenn das Salz in einem Destillationsgefässe erhitzt wird, und sie ist also nicht die Folge einer Verbrennung, sondern einer inneren Umsetzung der Bestandtheile des Salzes, wobei sich zugleich 0,146 vom Gewicht des Salzes Kohlensäure und 0,045 Kohlenoxydgas entwickeln, letzteres wahrscheinlich gebildet durch Zersetzung von ein wenig Kohlensäure durch die nach dem Verglimmen zurückbleibende Kohle, so dass man annehmen kann, die Krokonsäure werde bei dieser Zersetzung des Salzes in Kohlensäure und Kohle verwandelt. 1 Atom Kohlensäure entweicht als Gas und 1 At. bleibt mit dem Kali verbunden, letzteres mechanisch gemengt mit 3 At. ausgeschiedener Kohle, durch deren Einwirkung auf die entweichende Kohlensäure sich etwas Kohlenoxydgas bildet. — Dieses Salz ist in kaltem, und noch weit leichter in warmem Wasser auflöslich, so dass eine in der Wärme gesättigte Auflösung beim Erkalten Krystalle absetzt. Die Auflösung ist gelb. Es ist nur wenig in Alkohol von 0,84 auflöslich, der sich dadurch schwach gelb färbt, und der das Krystallwasser des Salzes aufnimmt. Im wasserfreiem Alkohol ist es ganz unauflöslich.

Die folgenden Salze sind von Heller untersucht worden:

Das *Natronsalz* schiesst schwierig in hellgelben, rhombischen Prismen an, und löst sich etwas in Alkohol.

Das *Lithionsalz* trocknet zu einer hellgelben, in Alkohol löslichen Salzmasse ein.

Das *Ammoniaksalz* ist rothgelb, und schiesst in warzenförmig verwachsenen Tafeln an. Durch Verdunsten in der Wärme ist es schwierig krystallisirt zu erkalten. Es wird von Alkohol aufgelöst.

Das *Barytsalz* fällt als ein gelbes unlösliches Pulver nieder.

Das *Strontiansalz* setzt sich allmälig in blättrigen Krystallen ab und ist in Wasser etwas löslich.

Das *Kalksalz* setzt sich eben so in platten Prismen ab und ist in Wasser etwas löslich.

Das *Talksalz* ist löslich in Wasser und krystallisirt.

Die *Salze der Thonerde*, *Beryllerde* und *Zirkonerde* sind in Alkohol und Wasser auflöslich. Die beiden letzteren krystallisiren.

Das *Ceroxydsalz* fällt in geringer Menge nieder, wenn man das Chlorid mit krokonsaurem Kali vermischt, in grösserer Menge aber, wenn das Chlorid mit Chlorkalium oder Chlorammonium vermischt war. Dieser Niederschlag kann ein Doppelsalz sein.

Die *Salze von Manganoxydul*, *Eisenoxydul*, *Eisenoxyd*, *Kobaltoxyd*, *Nickeloxyd* und *Zinkoxyd* sind alle in Wasser löslich und krystallisirbar. Das Zinksalz ist gelb, die übrigen haben eine dunkle braungelbe Farbe, mit einem Stich ins Blaue.

Das *Cadmiumsalz* ist ein gelber unlöslicher Niederschlag.

Die *Salze von Bleioxyd*, *Wismuthoxyd* und *Zinnoxydul* verhalten sich eben so. Das letztere ist jedoch etwas löslich in Wasser.

Das *Zinnoxydsalz* schiesst in gelben Krystallen an, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Das *Uranoxydsalz* bildet rothgelbe Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Das *Kupferoxydsalz* bildet braune, ins Blauviolette schimmernde Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind.

Die

Die *Salze der beiden Oxyde des Quecksilbers* sind gelbe unlösliche Niederschläge.

Das *Silberoxydsalz* ist ein rothgelbes, am Lichte dunler werdendes Pulver, in Wasser etwas löslich.

Das *Antimonoxydsalz* fällt als ein gelbes Pulver nieder, wenn das Chlorid mit krokonsaurem Kali zersetzt wird.

Aus Goldchlorid wird, nach Gmelin, durch krokonsaures Kali das Gold metallisch reducirt; aber zur völligen Ausfällung ist eine lange anhaltende Digestion erforderlich.

Mit den *vegetabilischen Salzbasen* bildet die Krokonsäure gelbe, in Alkohol und Wasser lösliche Salze, von denen die von Morphin, Strychnin, Chinin, Cinchonin und Emetin krystallisiren. Die von Atropin und Veratrin krystallisiren nicht. Andere sind noch nicht hervorgebracht worden.

Werden krokonsaure Salze mit Salpetersäure behandelt, so verlieren sie die Farbe unter schwacher und schnell vorübergehender Gasentwickelung, die nur durch Stickstoffoxydgas veranlasst zu sein scheint. Wird der Versuch mit dem Kalisalz gemacht und die Flüssigkeit verdunstet, so erhält man eine verworren angeschossene gelbe Salzmasse, die sich wieder ohne Farbe in Wasser auflöst, und die beim stärkeren Erhitzen braun und schwarz wird und zuletzt verpufft. Durch diese Einwirkung der Salpetersäure scheint sich auf der einen Seite etwas Salpeter, und auf der anderen ein Kalisalz mit einer anderen Säure zu bilden, das durch überschüssiges Kali gelb gefärbt, und von Bleizucker, Kalk- und Barytwasser mit blassgelber, aber von Silber und Quecksilber mit weisser Farbe gefällt wird. Ganz dieselbe Verbindung scheint, nebst einem Antheil Chlorkalium, durch Einleitung von Chlorgas in eine Auflösung von krokonsaurem Kali zu entstehen. Jod dagegen bewirkt keine Veränderung, und auch selbst nicht Chlor, wenn nicht Wasser zugegen ist.

Wird krokonsaures Bleioxyd in Wasser durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geschieht dies nur langsam. Die saure filtrirte Flüssigkeit ist gelbbraun und wird in Berührung mit der Luft beim Abdampfen noch dunkler; in der Luft trocknet sie zu einer braunen, extractartigen Masse ein, worin man nur unbedeutende Spuren von krystallisirter Krokonsäure findet. Diese Masse löst sich wieder in Wasser auf, setzt an der Luft Schwefel ab, röthet

stark das Lackmuspapier und fällt mit brauner Farbe Kalk-, Strontian- und Barytwasser; der Niederschlag ist in Salzsäure auflöslich. Sie gibt braune Niederschläge in den Auflösungen von Zinn-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalzen, so wie auch mit der Auflösung von Alaun und Goldchlorid. Wird sie mit Kali gesättigt, so erhält man in einer braunen Mutterlauge krystallisirtes krokonsaures Kali.

Es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, was die elektronegativen Körper sind, die durch die Einwirkung des Chlors, der Salpetersäure und des Schwefelwasserstoffs auf Krokonsäure entstehen, und die gewiss alle für die Theorie der Wissenschaft von grosser Wichtigkeit sein werden.

---

## IV. Producte von der Zerstörung der Pflanzenstoffe in offener Luft.

*Rauch* und *Rus.* Werden Pflanzenstoffe verbrannt, z. B. Holz in unseren gewöhnlichen Feuerstätten, so wird nur die Oberfläche vom Sauerstoff der Luft getroffen, wo dann eine Verbrennung vor sich geht, durch deren Wärme die innern Theile erhitzt werden, und so zunächst unter der brennenden Oberfläche eine trockne Destillation bewirkt wird, wobei sich alle die bei dieser Operation entstehenden Substanzen bilden, die sich nun, in Gasform ausgetrieben und mit der Luft in Berührung, entzünden, brennen und die Flamme bilden. Bei starkem Zug findet ein schneller Luftwechsel statt, und es entsteht durch die Verbrennug eine so hohe Temperatur, dass nur Wasser und Kohlensäuregas gebildet werden. Die feuerbeständigen Bestandtheile des Holzes werden dabei mehrentheils vom Luftstrom mit weggeführt. Aber bei der Art, wie das Holz in unseren gewöhnlichen Oefen, auf den Heerden u. a. verbrannt wird, entsteht kein so grosser Luftwechsel, und über der Spitze der Flamme sieht man daher sich den sogenannten Rauch bilden. Dieser besteht in nichts anderem, als in den noch unverbrannten Theilen der aus dem Innern des Holzes getriebenen Destillationsproducte, die sich innerhalb der Flamme aus Mangel an Sauerstoff nicht oxydiren konnten, und nun, von nur verdorbener Luft umgeben, bei ihrem Austritt aus der Flamme, ohne zu verbrennen, ab-

gekühlt und condensirt werden, und die Luft dadurch undurchsichtig machen, dass sie selbst sichtbar werden. Sie enthalten zugleich Asche oder feuerbeständige Bestandtheile, die von dem Theil des Holzes, welcher während der mit Flamme begleiteten Verbrennung verzehrt wird, abgelöst und weggeführt worden sind. Werden nun diese Stoffe in Rauchform durch den Schornstein geführt, so setzt sich eine gewisse Menge davon auf den Wänden des Schornsteins fest, die sich dadurch bekanntlich mit einer allmälig so dick werdenden Kruste bedecken, dass sie von Zeit zu Zeit abgenommen werden muss. Diese Kruste ist nun was wir *Rus* nennen. Der an der Feuerstätte am nächsten sitzende Theil ist durch die Hitze gleichsam in einen halbgeschmolzenen Zustand versetzt, und schwarz und glänzend, während der darüber befindliche Theil mehr aus einer erdförmig zusammengebackenen Masse besteht. Aus der eben beschriebenen Entstehung des Ruses kann man schon im Voraus seine qualitative Zusammensetzung bestimmen. Er enthält nämlich saures Brandharz, dessen Säure von den basischen Bestandtheilen (Kali, Kalk- und Talkerde) der mitfolgenden Asche gesättigt ist, und die im Uebrigen in der Asche enthaltenen Salze, nebst etwas Eisenoxyd, Kieselerde und Kohle, welche letztere von einer unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff und Brandöl herrührt, deren Wasserstoff sich vollständig oxydirte, ohne dass aber zugleich der Kohlenstoff verbrennen konnte. Dieser Kohlengehalt ist im Rus von Holz sehr gering, dagegen aber nimmt seine Menge in Rus von Substanzen, die bei der Destillation fast nur Gas und Brandöl erzeugen, in gleichem Grade, als dies der Fall ist, zu, so dass der Rus von solchen Materien, wie z. B. Lampenrus und Kienrus, fast nur aus Kohle besteht.

Wir haben von Braconnot eine sehr gute Untersuchung über den Rus von Holz, deren Resultat aber, so wie er es angegeben hat, keinen richtigen Begriff von der Zusammensetzung des Ruses gibt, weil er bei der Analyse auch das saure Brandharz zersetzte.

Wird Rus zu Pulver gerieben und mit Wasser behandelt, so färbt sich dieses allmälig dunkelgelb und braun. Dies geschieht schneller und stärker, wenn das Wasser langsam erhitzt wird. Der Rus backt allmälig zu einer zusammen-

hängenden Masse zusammen, was von einer bedeutenden Menge von darin eingeschlossenem Brandharz herrührt, das sich durch die Wärme erweicht und durch fortgesetztes Kochen mit neuen Portionen Wassers sich nach und nach in die huminähnliche Substanz verwandelt, während die Masse ihren Zusammenhang verliert. Dabei blieb, bei Braconnot's Analyse, von welcher alle hier angeführten Zahlen hergenommen sind, 0,44 vom Gewicht des Ruses an in Wasser unlöslichen Stoffen zurück. Die Auflösung enthält nun Verbindungen von saurem Brandharz (d. h. von Essigsäure und Brandharz) mit Kali, Kalk- und Talkerde, Gyps, Chlorkalium, essigsaurem Ammoniak und Spuren von Salpetersäure, in Verbindung mit einer kleinen Menge einer der Basen. Die Hauptmasse besteht aus den Verbindungen des Brandharzes. Wird diese Auflösung abgedampft, so bekommt man eine extractartige, schwarze Masse, die wieder mit schwarzbrauner Farbe in Wasser löslich ist, unter Zurücklassung von braungefärbtem Gyps. Wird die Auflösung mit einer freien Säure, die Essigsäure ausgenommen, vermischt, so wird Brandharz gefällt, welches nach und nach zu einer pechartigen Masse zusammenbackt und alle Charactere des sauren Brandharzes hat. Die angewendete Säure bleibt dabei mit den Basen in der Flüssigkeit.

In diesem pechähnlichen Harz glaubt Braconnot einen eigenen Stoff gefunden zu haben, den er *Asbolin* (von ἄςβολη, Rus) nennt. Man erhält denselben, wenn man das gefällte Brandharz mit Wasser kocht, das Decoct zur Trockne abdampft, wieder in Wasser auflöst, wobei Harz ungelöst bleibt, und von Neuem bei gelinder Wärme abdampft, wodurch man einen durchsichtigen, gelben Firniss erhält, der sich in einer hinlänglichen Menge Wassers vollständig auflöst. Wird diese firnissähnliche Masse mit Aether behandelt, so entsteht eine goldgelbe Auflösung, die nach Verdunstung des Aethers das Asbolin in Gestalt einer schwerfliessenden, gelben, ölartigen Substanz von scharfem Geschmack zurücklässt. Versucht man dieselbe zu destilliren, so zersetzt sie sich. Unter den Producten bildet sich hierbei Ammoniak. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Asbolin und brennt mit Flamme, wie ein fettes Oel. Auf Wasser schwimmt es, aber in einer grösseren Menge Wassers löst es sich mit gelber

Farbe auf, und zwar leichter in heissem, als in kaltem; die heisse Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt Asbolin ab. Seine Auflösung in kaltem Wasser gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag; sie fällt nicht das salpetersaure Silberoxyd, färbt dasselbe aber dunkel, und reducirt daraus allmälig Silber. Mit schwefelsaurem Eisenoxyd shhwärzt sie sich und gibt damit eine pechähnliche Materie; mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gibt sie eine blutrothe Farbe, worin sie sich ganz dem Brandöl ähnlich verhält, welches man durch Destillation des sauren Brandharzes für sich bekommt. — Das Asbolin wird von Alkohol aufgelöst, und von Wasser wird diese Auflösung nicht getrübt. Es wird ferner von Aether aufgelöst, aber nicht von Terpenthinöl oder fetten Oelen. Salpetersäure löst dasselbe auf und gibt damit viel bitteren Stoff und Oxalsäure. — Braconnot hält die ölartige Substanz für den eigentlichen wirksamen Bestandtheil des Ruses, in Beziehung auf seine neuerlich gerühmte Wirksamkeit gegen den Bandwurm. Ich habe hier die Angaben von Braconnot wiedergegeben; aber ich glaube nicht, dass man jenen Stoff als eine besondere oder organisch einfache Materie betrachten darf, sondern ich glaube, dass sie nichts anderes als eine Portion saures Brandharz ist, das mit der Art von Brandharz und Brandöl, wie sie bei der Destillation des Brandharzes für sich gebildet werden, verbunden ist, und deren Entstehung man bei der Rusbildung leicht einsieht; auch zeigt dieses Asbolin dieselben Reactionen auf schwefelsaures Eisenoxyd und die Alkalien.

Braconnot hat ferner in dem Rus die in Alkohol unlösliche Modification des Brandextractes gefunden. Die Abscheidung dieser Substanz gibt er folgendermasen an: Aus dem Decoct von Rus wird durch Bleizucker das Brandharz abgeschieden, die Flüssigkeit abfiltrirt, durch vorsichtiges Zusetzen von Schwefelsäure das Bleioxyd daraus gefällt, im Wasserbade zum Extract verdampft, mit etwas warmem Wasser zur Honigconsistenz angerührt, und darauf gerade so viel Weingeist zugesetzt, als nöthig sein kann, um den Gyps unauflöslich zu machen. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und mit Alkohol vermischt, welcher das Brandextract niederschlägt und essigsaure Salze, und vermuthlich auch eine Portion in Alkohol löslichen Brandextractes aufgelöst

behält, von denen der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen wird. Der so abgeschiedene Stoff hat folgende Eigenschaften: er löst sich in Wasser mit gelbbrauner Farbe auf, und bleibt nach dem Abdampfen in durchsichtigen, gelbbraunen Schuppen zurück. Er besitzt wenig Geschmack, röthet undeutlich Lackmus, bläht sich beim Erhitzen auf, brennt mit dem Geruch nach gerbrannten Thierstoffen, und gibt bei der Destillation viel brenzliches Oel und eine wenig gefärbte, nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Seine Auflösung in Wasser wird von Bleiessig und von Galläpfelinfusion gefällt; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird sie schwarzbraun, ohne gefällt zu werden. Nach Braconnot macht dieser Stoff ⅕ vom Gewicht des Ruses aus.

Der in kochendem Wasser nicht lösliche Theil vom Rus besteht theils aus, durch das Kochen in Humin umgewandeltem Brandharz, theils aus Brandharz in unlöslicher Verbindung mit Kalkerde, gemengt mit unlöslichen Salzen aus der Asche, mit Kohle und Kieselerde. Alkali zieht das Humin aus, das sich nachher durch eine Säure ausfällen lässt, durch Glühen wird die Kohle zerstört, und es bleiben die rein unorganischen Bestandtheile der Asche zurück, oder umgekehrt, man zieht diese durch Säuren aus, wodurch die Kohle und etwas Kieselerde zurückbleiben.

Das Resulat von Braconnot's Analyse ist folgendes:

| | |
|---|---|
| Humin (ungefähr) | 30,20 |
| Stickstoffhaltiger, extractartiger Stoff | 20,00 |
| Asbolin | 0,50 |
| Kohlensaure Kalkerde mit Spur von Talkerde | 14,66 |
| Essigsaure Kalkerde | 5,65 |
| Schwefelsaure Kalkerde | 5,00 |
| Eisenhaltige phosphorsaure Kalkerde | 1,50 |
| Essigsaures Kali | 4,10 |
| Chlorkalium | 0,36 |
| Essigsaures Ammoniak (ungefähr) | 0,20 |
| Essigsaure Talkerde | 0,53 |
| Kieselerde | 0,95 |
| Kohle | 3,85 |
| Wasser | 12,50 |
| Spuren von Eisenoxyd | |
| | 100,00 |

Was hier Humin (Brac. Ulmin) genannt wird, war natürlicherweise im Rus mit Essigsäure aus den essigsauren Salzen als saures Brandharz enthalten, welches einen Theil der Basen sättigt, die hier theils mit Essigsäure, theils mit Kohlensäure verbunden angenommen sind. — Wird der Rus zu Asche verbrannt, so gibt er keine Spur von Gyps, weil das zerstört werdende Kalisalz kohlensaures Kali bildet, womit sich der Gyps beim Glühen in schwefelsaures Kali und kohlensauren Kalk zersetzt.

Wird der Rus für sich destillirt, so gibt er ungefähr $^1/_5$ seines Gewichts brenzliches Oel, nebst einer Flüssigkeit, die sowohl kohlensaures als essigsaures Ammoniak, aber weder schwefelsaures Ammoniak noch Salmiak enthält. Das brenzliche Oel wird von kaustischer Kalilauge leicht aufgelöst, und bei einer nochmaligen Destillation wird es, wie gewöhnlich, in Brandöl und Brandharz zerlegt.

Der Rus wird als Farbe angewendet. Fleisch, welches man $^1/_2$ bis 1 Stunde lang in einer Infusion von 1 Th. Rus in 6 Th. kalten Wassers legt, lässt sich, wie geräuchertes Fleisch, ohne zu verderben aufbewahren. Auch in der Heilkunde wird der Rus bisweilen angewendet.

*Kienrus, Lampenrus.* Kienrus nennt man eine Art von Rus, die entsteht, wenn harzreiches Nadelholz, Theerbrände und andere harzreiche Materien, die bei der Destillation viel brenzliches Oel liefern, in einem Ofen mit unzureichendem Luftzug verbrannt werden. Der Schornstein des Ofens ist lang und meist liegend, und seine Oeffnung wird mit einem dünnen wollenen Tuch bedeckt; es bildet sich dabei eine Menge Rauch, welcher nur sehr wenig Brandharz enthält und hauptsächlich aus der Kohle besteht, die sich durch unvollständige Verbrennung des ölbildenden Gases und Brandöles aus der Flamme niederschlägt. Der zunächst der Feuerstätte sich absetzende Rauch ist etwas rusig, aber in weiterer Entfernung davon besteht er in demselben Grade aus feiner, zertheilter und reinerer Kohle. Der Kienrus wird dann aus dem Rauchfang aufgesammelt und kommt in kleinen hölzernen Fässchen in den Handel. Er enthält noch so viel Brandharz, dass er darauf gegossenes Wasser nicht annimmt, und, um mit Flüssigkeiten gemengt werden zu können, vorher mit Branntwein befeuchtet werden muss, welcher das

Brandharz theilweise auflöst. Der Kienrus enthält sehr wenig saures Brandharz, dagegen aber enthält er Brandharz von der nicht sauren Art. Wird Kienrus mit Aether oder mit Terpenthinöl ausgezogen, so erhält man eine rothgelbe Auflösung von Brandharz. Nach Verdunstung des Lösungsmittels bleiben ungefähr 0,07 vom Gewicht des Kienruses eines dunkelbraunen Harzes zurück. Es ist schwerlöslich in kaltem Alkohol, der, um mehr aufnehmen zu können, sehr concentrirt und kochend sein muss, und der dabei eine schwarze, pechartige Materie ungelöst lässt. Das in Alkohol lösliche Brandharz fällt beim Erkalten der Flüssigkeit zum Theil mit citronengelber Farbe nieder, und bleibt nach dem Abdampfen als eine gelbbraune, durchsichtige, spröde und leicht schmelzbare Masse zurück. Dieses Harz wird von Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht und mit gelber Farbe aufgelöst. In kaustischem Alkali ist es unlöslich. Das in kochendem Alkohol unlösliche, schwarze Harz ist schwerer schmelzbar, als das erstere. Es ist in Aether, flüchtigen und fetten Oelen auflöslich. Braconnot, welcher den Kienrus analysirt hat, vergleicht das erstere von diesen Harzen mit dem Retinit von Highgate, und das letztere mit Asphalt; eine gewiss sehr wenig passende Vergleichung. Die Gegenwart dieser Harze im Kienrus ist die Ursache, dass er beim Erhitzen mit Flamme brennt, und bei der trocknen Destillation brenzliches Oel gibt. Nach der Analyse von Braconnot, besteht der Kienrus aus:

| | |
|---|---|
| Kohle | 79,1 |
| In Alkohol löslichem Brandharz | 5,3 |
| Darin unlöslichem, schwarzem Brandharz | 1,7 |
| Schwefelsaurem Ammoniak | 3,3 |
| Gyps | 0,8 |
| Sand (zufällig) | 0,6 |
| Schwefelsaurem Kali | 0,4 |
| Phosphorsaurem Kalk (eisenhaltig) | 0,3 |
| Humin | 0,5 |
| Wasser | 8,0 |

Spur von Chlorkalium.

Ausserdem hat Reichenbach auch Naphtalin im Kienrus gefunden.

Der Kienrus wird als Farbe gebraucht, und dann muss

er oft zuvor von dem Brandharz befreit werden, zu welchem Endzweck man ihn entweder in einen Tiegel einstampft, worin man ihn bedeckt durchglüht, oder man verkohlt ihn durch unvollständige Verbrennung, indem man ihn in einen Cylinder einstampft, in dessen Centrallinie man durch den Kienrus ein Loch macht, in welchem man ihn anzündet, und ihn so unter einem beschränkten Luftzutritt langsam durchkohlen lässt.

Der Lampenrus wird vermittelst einer Oellampe in einer Vorrichtung erhalten, wo die Luft wenig Zutritt hat und die Flamme gegen einen Deckel schlägt, welcher von Zeit zu abgenommen und abgeschabt wird. Er ist reinere und schwärzere Kohle, als der Kienrus.

(*Frankfurter Schwarz* wird eine andere vegetabilische Kohle genannt, die als Farbe vorzüglich von den Buch- und Kupferdruckern gebraucht wird. Sie wird aus Weinhefe und Traubenstengeln erhalten, die in grosse Tiegel eingepackt und, mit einem die Luft abhaltenden Deckel bedeckt, verkohlt werden.)

*Asche.* Wenn ein Pflanzenstoff in Kohle verwandelt, und diese Kohle hierauf in offener Luft verbrannt wird, so bleiben verschiedene feuerbeständige, unorganische Körper zurück, die, theils in demselben Zustande, theils mit vegetabilischen Säuren verbunden, in dem Pflanzenstoff enthalten waren. Will man die ganze Menge von Asche, die in einem zum Verbrennen bestimmten Körper enthalten ist, haben, so muss er vorher in einem verschlossenen Gefässe verkohlt, und darauf in einem offenen verbrannt werden, weil der stärkere Luftwechsel, der bei der noch mit Flamme begleiteten Verbrennung stattfindet, das lose und poröse Skelett von Asche, das sich auf der Oberfläche des verbrennenden Körpers bildet, mechanisch wegführt. Es ist dieses die mechanisch aufgestäubte Asche, die man *Flugasche* zu nennen pflegt, wiewohl man hierunter auch die zurückbleibende, leicht wegzublasende Asche auf einer allmälig verglimmenden Kohle versteht. Die allgemein in der Asche enthaltenen Materien sind Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor. Seltener kommt darin vor

Thonerde; zuweilen hat man auch schon Spuren von Kupfer gefunden. Von diesen Substanzen ist ein Theil in Wasser löslich, nämlich Kali und Natron in Verbindung mit Kohlensäure, Schwefelsäure und Kieselsäure, und ausserdem Chlorkalium und Chlornatrium. Unlöslich in Wasser sind die Kalkerde und die übrigen mit Kieselsäure, Kohlensäure und Phosphorsäure verbundenen Basen. Von diesen Substanzen macht der kohlensaure Kalk oft die Hälfte und noch mehr aus.

Die Menge der Asche variirt nach den verschiedenen Theilen der Pflanzen, nach ungleichem Alter, nach dem ungleichen Boden und Standpunct, von 1½ bis 3½ Proc. vom Gewicht der lufttrocknen Pflanzen. Zuweilen beträgt sie 4 bis 5 Proc., und Eichenrinde gibt sogar 6 Proc. Aber sie variirt durch zufällige Umstände auch z. B. bei einer und derselben Holzart, sowohl hinsichtlich der Quantität, als auch der Qualität.

Die Stoffe, woraus die Asche gebildet ist, nehmen die Pflanzen mit einer Art von Auswahl aus der Erde auf, deren mineralische Bestandtheile hierzu den häufigsten Beitrag liefern. Der grosse Gehalt z. B. von Kali in den Pflanzen, scheint hauptsächlich aus dem allmälig zersetzt werdenden Feldspath des Granitsandes herzurühren. Mehrere Versuche von de Saussure haben den bedeutenden Einfluss des Bodens auf die Beschaffenheit der Asche erwiesen. Ein Theil der Bestandtheile der Asche geht, wie die organischen Nahrungsstoffe der Pflanzen, in einer beständigen Circulation aus der vergangenen in die neu aufwachsende vegetabilische Natur über; diese sind phosphorsaure Kalkerde und Talkerde, welche wahrscheinlich selten oder nie auf eine andere Weise dem Pflanzenreiche mitgetheilt werden.

Die Asche ist neuerlich von Berthier einer sehr ausführlichen analytischen Untersuchung unterworfen worden; die beigefügte Tabelle ist ein Auszug davon, und enthält die gewöhnlicheren, Asche gebenden Brennmaterialien vegetabilischen Ursprungs.

Hierbei ist bemerkenswerth, dass in einer Asche von Tannenholz bedeutend mehr als die Hälfte vom Alkali aus

Natron bestand. Dieses Tannenholz war in Norwegen gewachsen, dessen basaltische, mit Wald bewachsene Berge aus einer sehr natronhaltigen Gebirgsart bestehen, die sich leichter, als die Bestandtheile des gewöhnlichen Granits, zersetzt und auflöst. Die Tannenkohle dagegen war von Allevard in Frankreich. In beiden ist eine ungewöhnlich grosse Menge von Eisenoxyd, welches sich gewiss nicht in derselben Menge in der weissen leichten Asche unserer Tannenkohle vorfindet. Im Allgemeinen haben die Versuche von Berthier gezeigt, dass Natron ein beständiger Bestandtheil der Asche ist, wiewohl seine Menge veränderlich und oft nur sehr klein ist. Die an Kali reichsten Holzarten geben nicht mehr als ½ Proc. ihres Gewichts davon, wie z. B. das Lindenholz. Das Eichenholz dagegen enthält kaum ⅓ Proc.

| Name der verbrannten Substanz. | Procent von Asche. | 100 Th. Asche enthielten. | | Das in Wasser Auflösliche enthielt in 100 Th. | | | | | | | Das in Wasser Unauflösliche enthielt in 100 Th. | | | | | | | | Berech. d. phosphors. Salze. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | In Wasser auflöslich. | In Wasser unauflöslich. | Kohlensäure. | Schwefelsäure. | Salzsäure. | Kieselsäure. | Kali. | Natron. | Wasser. | Kohlensäure. | Phosphorsäure. | Kieselsäure. | Kalkerde. | Talkerde. | Eisenoxyd. | Manganoxyd. | Kohle. | Phosphorsaurer Kalk. | Phosphorsaures Eisenoxyd. |
| Kohle von Buchenholz | 0,030 | 0,155 | 0,845 | 22,4 | 7,5 | 5,2 | 1,0 | 64,1 | | — | 32,9 | 5,7 | 5,8 | 42,6 | 7,0 | 1,5 | 4,5 | — | 1,7 | 3,7 |
| Eichenholz . . . . . . | 0,025 | 0,120 | 0,880 | 24,0 | 8,1 | 0,1 | 0,2 | 67,6 | | — | 39,6 | 0,8 | 3,8 | 54,8 | 6,0 | — | — | — | 1,8 | — |
| Eichenrinde . . . . . | 0,060 | 0,050 | 0,950 | 23,2 | 6,0 | 0,7 | 0,8 | 69,3 | | — | 38,5 | — | 1,1 | 50,1 | | 0,8 | 7,4 | 2,1 | — | — |
| Lindenholz . . . . . . | 0,050 | 0,108 | 0,892 | 27,42 | 7,53 | 1,80 | 1,61 | 60,64 | | — | 39,8 | 2,8 | 2,0 | 51,8 | 2,2 | 0,1 | 0,6 | — | 5,4 | 2,5 |
| Birkenholz . . . . . . | 0,010 | 0,160 | 0,840 | 17,0 | 2,3 | 0,2 | 1,0 | 79,5 | | — | 31,0 | 4,3 | 5,5 | 52,2 | 3,0 | 0,5 | 3,5 | — | 7,3 | 1,25 |
| Erlenkohle *) . . . . . | | 0,188 | 0,812 | | 6,6 | 0,3 | | | | — | 31 | 7,7 | 5,0 | 50,2 | 2,5 | 3,6 | — | — | 3,45 | 9,0 |
| Tannenholz *(Pinus Abies)* | 0,0083 | 0,500 | 0,500 | 13,5 | 6,9 | 0,0 | 2,0 | 28,2 | 41,5 | 7,9 | 21,5 | 1,8 | 13,0 | 27,2 | 8,7 | 22,3 | 5,5 | — | — | 3,0 |
| Tannenkohle . . . . . | | 0,257 | 0,743 | 30,2 | 3,1 | 0,3 | 1,0 | 65,4 | | — | 23,0 | 4,2 | 8,0 | 39,8 | 4,4 | 14,1 | 6,0 | — | — | 6,3 |
| Fichtenkohle *(Pinus sylvestris)* . . . . . . | 0,1024 | 0,136 | 0,864 | 20,75 | 12 | 6,6 | 1,33 | 31,66 | 51,33 | | 36,0 | 1,0 | 4,6 | 42,3 | 10,5 | 0,1 | 0,4 | 4,8 | 1,72 | 0,25 |
| Waizenstroh . . . . . . | 0,044 | 0,190 | 0,810 | Spur | 0,2 | 13,0 | 35,0 | 50 | | — | — | 1,2 | 75,0 | 5,9 | — | 2,5 | — | 15,5 | — | — |

*) Die leeren Stellen zeigen, dass die dahin gehörende Zahl nicht bestimmt wurde.

Berthier fand übrigens, dass die Menge der Kohlensäure niemals zur Sättigung der Basen hinreicht; denn sie wird durch die Hitze beim Verbrennen zum Theil ausgetrieben, wodurch sich etwas kaustische Kalkerde und Talkerde bilden, deren Mengen nach der Temperatur, die bei der Verbrennung statt fand, verschieden ausfalle. Ausserdem haben seine Versuche noch dargethan, wie sehr verschieden die Asche von den einzelnen Theilen einer und derselben Pflanze ist; so z. B. giebt das Holz von den grossen Zweigen von Eichen 2½ Proc. Asche, die 0,12 ihres Gewichts Salze mit alkalischer Basis enthält, während die Eichenrinde 6 Proc. Asche hinterlässt, wovon nur 0,05 aus löslichen Salzen bestehen, und wovon die unlöslichen vorzüglich viel Mangan enthalten. Die Asche von Waizenstroh besteht fast nur aus kieselsaurem Kali ($\dot{K}^3\ddot{S}i^2$), während die Asche der Waizenkörner fast nur phosphorsaurer Kalk ist.

*Pottasche.* Die Holzasche, vorzüglich die Asche von Laubholz, wird zur Gewinnung der Pottasche angewendet. Man empfiehlt hierzu auch die Asche von Farnkräutern und von Tabacksstengeln mit ihren Wurzeln. Die Asche wird auf ähnliche Weise, wie die Salpetererde, mit Wasser ausgelaugt, und die so erhaltene, von aufgelöstem Brandharz braun oder braungelb gefärbte Flüssigkeit wird Lauge genannt. Sie wird schon in diesem Zustand in der Haushaltung angewendet. Wenn die Lauge eine solche Concentration erlangt hat, dass sie das Einsieden verlohnt, so wird sie in einer eisernen Pfanne abgedampft und das Verdunstete beständig von Neuem ersetzt, bis sich in der Pfanne Salz genug befindet, worauf man unter beständigem Umrühren die Masse eintrocknen lässt: hierdurch wird eine schwarze Salzmasse erhalten, die das Wasser stark zurückhält und schwer trokken zu bekommen ist. Sie wird nun *rohe Pottasche* genannt. Durch Brennen derselben in einem eigens dazu bestimmten Calcinirofen wird das sie schwarz färbende Brandharz zerstört, und das Wasser aus ihr ausgetrieben; sie bildet bildet nun weisse, harte und klingende Stücke. In diesem Zustand wird sie *calcinirte Pottasche* genannt; sie hat gewöhnlich einen Stich in's Blaue, Grüne oder Perlgraue, und zieht aus der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Sie

enthält nun alle in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche eingemengt. Sie wird sogleich in hölzerne Fässer gepackt, die zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit gut verschlossen werden. Oft wird die Pottasche absichtlich mit Mehl, Sand und dergl. verfälscht. Eine bedeutende aber mitunter nicht absichtliche Verfälschung besteht darin, dass man sie Feuchtigkeit anziehen lässt, wo dann der Käufer Wasser für Pottasche bezahlen muss. Die Prüfungsart auf ihren Alkaligehalt habe ich schon im IV. Theil angegeben. — Die ausgelaugte Asche enthält noch etwas Kali in einer unlöslichen, kieselsauren Verbindung. Lässt man sie an der Luft liegen, so verwittert sie, und das Kali kann nun als kohlensaures ausgezogen werden.

Die Anwendung der Pottasche in den Gewerben ist von grosser Ausdehnung. Die ausgelaugte Asche wird mit Quarzsand zu Bouteillenglas verschmolzen.

*Soda* (Barilla), wird die Asche von mehreren, an den Seeküsten von Frankreich, Spanien und Portugal wachsenden Arten von Salsola und Salicornia genannt. Diese Pflanzen werden dazu absichtlich gebaut, wenn sie ausgewachsen sind geschnitten, getrocknet und in 3 Fuss tiefen Gruben verbrannt, indem beständig von neuem getrocknete Pflanzen hinzugeworfen werden, bis die Asche endlich durch die Hitze zu Klumpen zusammengeschmolzen ist; diese werden nach dem Erkalten zerschlagen, und kommen dann in Gestalt von grauen, porösen, harten Massen in den Handel, die, wenn sie an kohlensaurem Natron am reichsten sind, 0,4 davon enthalten.

*Varec* oder *Kelp* nennt man die Asche verschiedener Seegewächse aus der Klasse der Algen, vorzüglich von *Fucus saccharinus* und *vesiculosus*, die gesammelt, getrocknet und verbrannt werden. Diese Asche enthält nicht mehr als 4 Procent kohlensaures Natron, das Uebrige ist Kochsalz und etwas Jodnatrium; gleichwohl hat sich die Verarbeitung derselben auf kohlensaures Natron als lohnend erwiesen. Bekanntlich verdanken wir dieser Industrie die Entdeckung des Jods.

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das Natron in diesen Pflanzen durch doppelte Zersetzung von Kochsalz im

Innern der Pflanze entstanden; welche Chlorverbindung aber hierdurch gebildet, und wo sie hingekommen ist, weiss man nicht. Die Soda wird vorzüglich in Spanien bereitet, Varec oder Kelp dagegen hauptsächlich in Holland und Frankreich.

---

Druck von Jérôme Hotop in Cassel.

